ORSAY
série A
N° d'ordre
1103

Inscrit aux Archives originales du Centre de documentation CNRS sous le N° A.O. 4697.

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE de PARIS-SUD

Centre d'ORSAY

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Maurice CAGNON

THESE : *Propriétés plastiques à basse température du Fluorure de Lithium irradié et dopé.*

Soutenue le 6 AVRIL 1973 devant la Commission d'Examen.

MM. A. GUINIER Président

J. FRIEDEL
B. ESCAIG Examinateurs

C.F. FRANK Membre invité.

ORSAY
série A
N° d'ordre
1103

Thèses originales du Centre de documentation CNRS sous le N° A.O. 4697.

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE de PARIS-SUD

Centre d'ORSAY

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Maurice CAGNON

THESE : *Propriétés plastiques à basse température du Fluorure de Lithium irradié et dopé.*

Soutenue le 6 AVRIL 1973 devant la Commission d'Examen.

MM. A. GUINIER Président

J. FRIEDEL
B. ESCAIG Examinateurs

C.F. FRANK Membre invité.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Physique des Solides, associé au C.N.R.S., de la Faculté d'ORSAY.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur A. GUINIER qui m'a accueilli dans son laboratoire et a constamment suivi ce travail.

Monsieur le Professeur J. FRIEDEL a également guidé mon travail et je le remercie vivement pour les suggestions et critiques dont il m'a fait bénéficier au cours de nombreuses discussions.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur C.F. FRANK qui a accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur le Professeur B. ESCAIG qui s'est intéressé à cette étude et a consacré beaucoup de son temps pour discuter les résultats et leur interprétation.

Je remercie les chercheurs de notre groupe et plus spécialement Madame M. LAMBERT, Messieurs Y. FARGE et P. LAGARDE qui ont contribué à cette étude en m'apportant leurs connaissances sur les cristaux ioniques et en m'aidant de leur amitié.

Les irradiations ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté d'ORSAY, et je tiens à remercier Messieurs J. RONCIN et F. KIEFFER pour leur aimable accueil et le soin qu'ils ont apporté à la réalisation des irradiations.

Le tirage de ce texte a été réalisé dans notre Laboratoire : Madame Y. GIRON en a assuré la frappe, Monsieur D. RASSE a réalisé les figures, Monsieur A. SAINT-MARTIN a composé les planches et Madame H. THAISSEN a fait le tirage. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements pour le soin et la gentillesse avec lesquels ils ont réalisé ces tâches.

TABLE des MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : PROPRIETES MECANIQUES ET DEFAUTS DANS LES HALOGENURES ALCALINS 5

I-1. Les impuretés 5
I-2. Les défauts d'irradiation 7
I-3. Les dislocations 9
Bibliographie 13

CHAPITRE II : THEORIE DE LA DEFORMATION ACTIVEE THERMIQUEMENT 15

II-1. Principe général 16
II-2. L'énergie libre de Gibbs 19
II-3. Le volume d'activation 21
II-4. L'enthalpie et l'entropie d'activation 22
II-5. Détermination des grandeurs thermodynamiques 24
II-6. Conclusion 27
Bibliographie 28

CHAPITRE III : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES 29

III-1. La préparation des échantillons 29
III-2. Les mesures mécaniques conventionnelles 32
III-3. Le volume d'activation 34
III-4. L'enthalpie d'activation 39
Bibliographie 41

CHAPITRE IV : LES CRISTAUX IRRADIES : RESULTATS EXPERIMENTAUX 42

IV-1. Détermination des grandeurs thermodynamiques 42
IV-2. Les échantillons irradiés à température ambiante 45
IV-3. Influence d'un recuit 47
IV-4. Les cristaux irradiés à 77 K 49
IV-5. Cristaux provenant d'un autre bloc 49
Bibliographie 51

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548021_0017

CHAPITRE V : LES CRISTAUX IRRADIES : INTERPRETATION DES RESULTATS 52

V-1. Schéma général de l'interprétation 52
V-2. La contrainte athermique τ_μ 53
V-3. La déformation entre 160 et 400 K 57
V-4. La déformation en dessous de 160 K 62
Bibliographie 65

CHAPITRE VI : LES CRISTAUX DOPES 67

VI-1. Les cristaux contenant des ions Mg^{++} 67
VI-2. Les cristaux contenant des ions OH^- 68
Bibliographie 72

CONCLUSION GENERALE 73

LISTE des TABLEAUX de RESULTATS

Tableau I - Conditions d'irradiation des échantillons 31
- II - Résultats des mesures mécaniques pour les cristaux irradiés . . . 48
- III- Conditions d'irradiation des cristaux A et B 49
- IV - Résultats des mesures mécaniques pour les cristaux A et B . . . 50
- V - Résultats expérimentaux concernant les boucles d'interstitiels . 56
- VI - Forces agissant sur les dislocations (cristaux irradiés). 61
- VII- Résultats des mesures mécaniques pour les cristaux U et U' . . . 69

LISTE des SYMBOLES UTILISEES

F	→	force
σ	→	contrainte de cisaillement réduite
ε	→	déformation de cisaillement réduite
$\dot{\varepsilon}$	→	vitesse de déformation
s	→	paramètre décrivant la structure d'un échantillon
ε_o	→	terme préexponentiel dans l'expression de $\dot{\varepsilon}$
α	→	$\text{Log} \frac{\dot{\varepsilon}_o}{\dot{\varepsilon}}$
b	→	grandeur du vecteur de Burgers
ρ	→	densité de dislocations
μ	→	module de cisaillement
μ_o	→	valeur de μ à 0 Kelvin
v	→	vitesse des dislocations
ν	→	fréquence d'oscillation d'une dislocation
ν_D	→	fréquence de Debye
$\mathcal{A}$	→	aire balayée par un segment de dislocation
ℓ	→	longueur de dislocation entre deux points d'ancrage
x_o et x_c	→	positions d'équilibre et de col d'une dislocation au voisinage d'un obstacle
X	→	distance d'activation
V	→	volume d'activation
ΔG	→	variation d'énergie libre de Gibbs
ΔH	→	variation d'enthalpie
ΔS	→	variation d'entropie

F_b → force exercée par un obstacle localisé sur un segment de dislocation

ϕ_b → valeur de F_b rapportée à μ_o

τ → valeur de σ rapportée à μ_o

$\Delta\Gamma$ → valeur de ΔG rapportée à μ_o

F^*, σ^*, τ^* → parties des grandeurs F, σ, τ dépendantes de la température

$F_\mu, \sigma_\mu, \tau_\mu$ → parties athermiques de F, σ, τ

n_F → nombre de centres F par unité de volume

n_M → nombre de centres M par unité de volume

n_i → nombre d'interstitiels halogènes par unité de volume

n_i' → nombre d'interstitiels contenus dans les boucles, par unité de volume

n_i'' → nombre d'interstitiels répartis sur les impuretés

N → nombre de boucles d'interstitiels

D → distance séparant deux boucles le long d'une ligne de dislocation

L → distance moyenne entre boucles dans le plan de glissement

- I N T R O D U C T I O N -

L'étude des propriétés mécaniques des corps solides offre un vaste champ d'investigation à la physique des solides, aussi bien pour la recherche de matériaux possédant des caractéristiques déterminées que pour l'analyse des mécanismes responsables des divers comportements mécaniques observés. L'introduction de la notion de dislocation dans les réseaux cristallins a permis d'aborder ces problèmes à l'échelle atomique et a fait de l'essai mécanique un outil d'analyse des corps cristallisés et de leurs défauts.

Toutefois, l'interprétation des résultats macroscopiques, basée sur la description du mouvement des dislocations, présente des difficultés en raison de la complexité des mécanismes d'interaction des dislocations avec le réseau et ses défauts: interactions différentes par leur nature (élastique, électrique, chimique, etc...) et variant rapidement avec des paramètres difficiles à atteindre tels que le nombre, la nature, la position ou la forme des dislocations et des obstacles. De plus, les essais mécaniques ne traduisent que la moyenne statistique de nombreux phénomènes microscopiques. Malgré de grandes précautions expérimentales, notre incapacité à maîtriser tous ces paramètres conduit fréquemment à des résultats expérimentaux peu précis et peu reproductibles.

Ces conditions ont obligé les chercheurs à se procurer des échantillons présentant des caractéristiques bien définies: monocristaux de grande pureté, de bonne qualité cristallographique, et dont "l'histoire" thermique et mécanique a été contrôlée. Par ailleurs, les techniques expérimentales ont évolué vers celles qui permettent une analyse des mécanismes microscopiques qui règlent le mouvement des dislocations : essais 'différentiels' de variation d'une grandeur mécanique avec la température et la vitesse de déformation, observation du mouvement individuel d'une dislocation dans des conditions précises de contrainte et de température par microscopie électronique ou par localisation des dislocations en surface à l'aide de figures de corrosion, étude des mouvements de dislocations de très faible amplitude par frottement interne.

De même, un important travail théorique a été effectué dans le but d'imaginer les divers mécanismes permettant à une dislocation de se mouvoir dans un cristal contenant des obstacles localisés ou des forces à grande distance créées par le réseau et les défauts, et d'évaluer les effets de ces mécanismes sur les propriétés mécaniques macroscopiques. La théorie du franchissement d'obstacles localisés par activation thermique est un des principaux résultats de ces recherches.

L'aboutissement de cette théorie est l'obtention d'une équation mécanique d'état de la forme :

$$f(\sigma, \varepsilon, \dot{\varepsilon}, T, s) = 0$$

où

- σ est la contrainte appliquée
- ε la déformation
- $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation
- T la température
- s désigne un ou plusieurs paramètres décrivant la structure de l'échantillon.

L'intérêt d'une telle équation est qu'elle relie entre elles les grandeurs macroscopiques que l'on peut mesurer et contrôler au cours de différents types d'essais mécaniques.

L'existence de cette relation est subordonnée à des conditions très restrictives sur le choix des éprouvettes; cependant, nous avons pu observer au cours de cette étude que, dans les conditions expérimentales où nous sommes placés et qui seront définies au Chapitre III, une telle équation d'état existe et même, dans la limite des faibles déformations, ne dépend que de trois variables indépendantes : σ, $\dot{\varepsilon}$ et T ; la contrainte nécessaire pour obtenir une déformation plastique macroscopique apparaît alors bien définie lorsque la vitesse de déformation et la température sont imposées.

Notre étude sera donc présentée en deux étapes: dans un premier temps (Chap. II), nous montrerons comment, à l'aide d'une image de la dislocation, il est possible d'établir la forme de l'équation mécanique d'état : cette équation s'exprime en fonction de grandeurs thermodynamiques décrivant l'interaction entre la dislocation mobile et l'obstacle localisé. Dans un second temps, les variations de ces grandeurs thermodynamiques avec les 3 variables indépendantes doivent être comparées à celles que l'on s'attend à trouver à partir de différents modèles atomiques du mouvement de la dislocation et du franchissement de l'obstacle. Pour cette dernière partie, nos échantillons sont apparus particulièrement bien adaptés dans la mesure où ils sont très purs et où les défauts durcisseurs ont été introduits volontairement.

La théorie de l'activation thermique apparaît ainsi avec un double

aspect : elle apporte une explication phénoménologique aux variations expérimentales de la limite élastique avec la température et la vitesse de déformation et, en outre, elle permet d'interpréter les grandeurs mesurées à l'aide de paramètres liés à l'interaction dislocation-obstacle; l'utilisation de cette théorie a contribué à de nombreux succès dans l'analyse de causes de durcissement très diverses.

Certains problèmes restent cependant en suspens: la description des mécanismes se fait dans l'approximation de l'élasticité linéaire, dont la validité est douteuse pour des interactions se faisant à des distances de l'ordre des distances interatomiques du cristal; la configuration atomique au coeur d'une dislocation n'est pas connue et il n'est donc pas possible actuellement d'analyser le rôle du coeur dans le mouvement d'une dislocation.

Notre étude a été consacrée aux propriétés mécaniques de monocristaux de Fluorure de Lithium irradiés et dopés. Nous avons étudié la nature des défauts responsables des variations importantes de durcissement observées dans ces cristaux dès que leur pureté n'est plus parfaite. Pour cela, nous avons essentiellement observé le début de la déformation plastique en utilisant des techniques d'essais différentiels avec la température entre 4 et 400 K et avec la vitesse de déformation entre 10^{-5} et $10^{-3} s.^{-1}$. Les résultats expérimentaux ont été discutés à partir de la théorie de la déformation activée thermiquement.

Le Fluorure de Lithium présente de nombreux avantages pour ce type d'étude : c'est un composé ionique de structure simple, de type NaCl; il est possible d'obtenir de gros monocristaux présentant une bonne qualité cristallographique et ayant une grande pureté; c'est le moins hygroscopique des halogénures alcalins, et les défauts créés par irradiation sont stables à la température ambiante et insensibles à la lumière visible ; il est possible de le cliver sans le déformer plastiquement, suivant les plans cristallographiques (100), ce qui permet de former très aisément d'excellentes éprouvettes pour les essais de compression. Enfin, il a été abondamment étudié, particulièrement dans notre laboratoire, et de nombreux renseignements sont connus sur les défauts qu'il contient et sur leurs méthodes d'analyse.

Toutefois, le Fluorure de Lithium est très fragile - en raison de la facilité avec laquelle il peut être clivé - et cela ôte la possibilité d'effectuer des essais mécaniques par traction, car les problèmes expérimentaux posés par la fixation des éprouvettes sont actuellement insurmontables.

Grâce à ces qualités, nous avons obtenu une bonne précision et une

bonne reproductibilité dans nos résultats expérimentaux; nous avons ainsi pu compléter notre étude sur les causes du durcissement par des vérifications expérimentales de divers points de la théorie de la déformation activée thermiquement.

CHAPITRE I

PROPRIETES MECANIQUES ET DEFAUTS DANS LES HALOGENURES ALCALINS

Les défauts des halogénures alcalins ont été abondamment étudiés en raison de la simplicité de la structure de ces composés et de la bonne qualité cristallographique et chimique des monocristaux obtenus. Nous ne reviendrons donc pas ici sur la définition de défauts bien connus tels que les lacunes, interstitiels, impuretés, ni sur les centres colorés simples, à électrons ou à trous.

Nous insisterons plus particulièrement dans ce chapitre sur les effets connus de ces défauts sur les propriétés mécaniques.

I-1. LES IMPURETES

Le durcissement des cristaux d'halogénures alcalins par des impuretés a été observé depuis longtemps : les premiers travaux sur ce sujet sont ceux de Smekal et ses collaborateurs en 1930[1-4], qui ont montré que le rôle des impuretés métalliques divalentes dans NaCl est prépondérant, tandis que les impuretés monovalentes ne créent qu'un faible durcissement. La récapitulation du rôle joué par diverses impuretés sur la limite élastique à température ambiante de plusieurs halogénures alcalins[5-6] confirme cette observation. Ces résultats ont conduit Fleischer[7-8] à développer une théorie du durcissement lié aux distorsions 'tétragonales' créées par ces défauts dans la matrice; nous reviendrons plus en détail sur ce modèle dans le chapitre V.

Un autre résultat important est la très grande sensibilité des propriétés mécaniques à l'état de dispersion des impuretés : ce phénomène est illustré par de nombreux exemples sur des échantillons dopés et étudiés après trempe ou refroidissement lent. En ce qui concerne le fluorure de lithium, la principale impureté divalente est le magnésium, difficile à éliminer au cours de la fabrication des cristaux. L'étude faite par Jonhston[9], illustrée par les figures I-1 et 1-2, a montré que les cristaux impurs trempés depuis 400°C ont un comportement mécanique très différent de celui des cristaux refroidis lentement: la limite élastique mesurée à 4 K est plus élevée pour les cristaux trempés, alors que l'inverse se produit

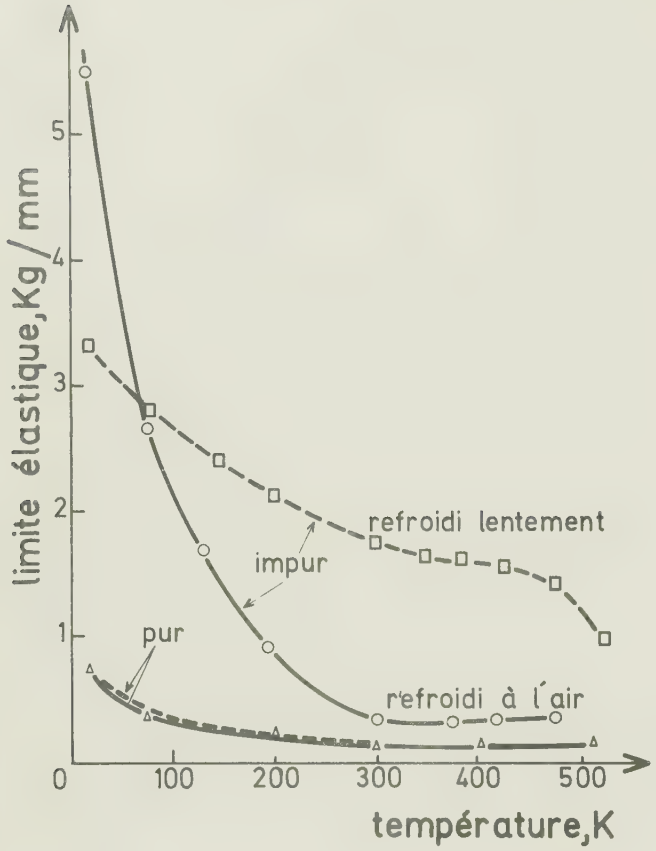


Fig.I-1. Variation avec la température d'essai de la limite élastique de monocristaux de LiF.
D'après Johnston{9}.
Impur : 80 p.p.m d'ions Mg^{++}
Pur : <5 p.p.m d'ions Mg^{++}

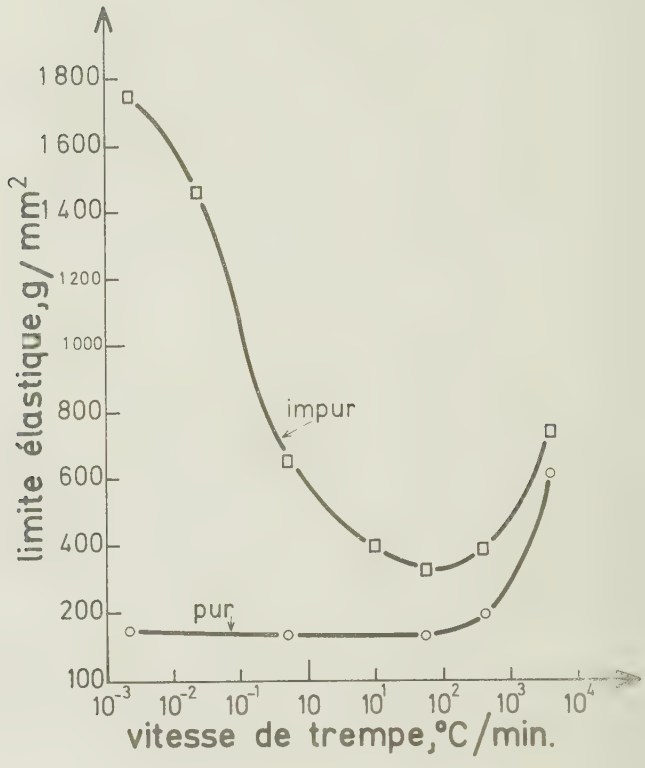


Fig.I-2. Variation avec la vitesse de trempe de la limite élastique de monocristaux de LiF.
D'après Johnston{9}.

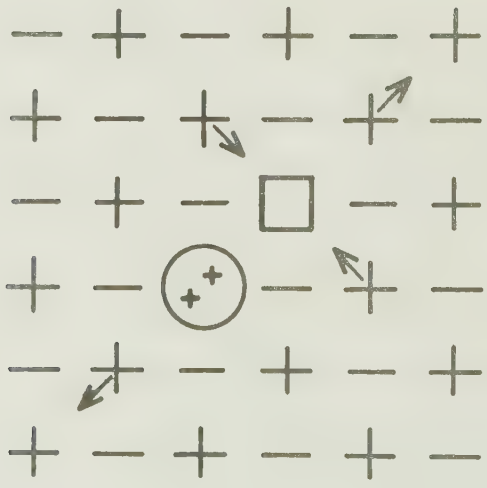


Fig.I-3. Modèle simplifié du dipole impureté divalente-lacune cationique dans la structure NaCℓ, en projection sur un plan (100).

pour une mesure faite à température ambiante (fig.I-1). De plus, l'état de dispersion des impuretés dépend de la vitesse de trempe, et on constate (fig.I-2) que la limite élastique mesurée à 300 K varie fortement avec la vitesse de trempe dès que cette vitesse atteint 1/10 degré/min., soit 6 degré/heure.

Ces observations ont été discutées en relation avec d'autres travaux sur la précipitation des impuretés[10] : après une trempe faite à une vitesse de 100°/min. les impuretés cationiques divalentes sont dispersées dans le cristal, en substitution dans le réseau des cations, et chacune d'elles est associée à une lacune de Lithium[11] ; cette configuration du défaut crée une distorsion du réseau dans une direction [110], (fig.I-3), c'est à dire une déformation ayant une symétrie moindre que celle de la matrice cubique. C'est ce type de défaut qui a été qualifié de 'tétragonal' par Fleischer et qui représente un obstacle important au mouvement des dislocations à basse température, tandis qu'il ne crée qu'un faible durcissement à température ambiante (fig.I-1).

Au cours de revenus effectués après la trempe, on constate le regroupement de ces dipoles en trimères, pentamères, heptamères, etc.. par l'adjonction successive de deux dipoles[12-13] ; ces regroupements ont pour effet d'augmenter fortement la limite élastique mesurée à température ambiante[6] et ceci malgré la diminution de la densité des obstacles.

Lorsque le cristal impur est refroidi lentement, c'est à dire à une vitesse inférieure à 5°/min., les dipoles impuretés-lacunes sont également regroupés, mais il n'existe que peu de renseignements sur l'état de regroupement ainsi obtenu, les mesures de relaxation diélectrique ou d'absorption optique ne permettant une évaluation précise du nombre et de la taille des amas. Les mesures mécaniques semblent les mieux appropriées, grâce à leur sensibilité à la taille des amas; ainsi, pour les très faibles concentrations ($< 10^{-5}$ impureté/cation), le fait qu'aucune différence n'apparaisse dans la limite élastique de cristaux trempés et refroidis lentement (fig.I-1) indique que le regroupement en amas n'existe pas pour cette concentration. La plupart des études entreprises ont été limitées à des mesures de propriétés mécaniques à température ambiante. Toutefois, en dehors de l'étude sur le LiF déjà citée[9], quelques mesures de la variation de la limite élastique avec la température dans d'autres halogénures alcalins ont permis à Frank[14], utilisant la théorie de Fleischer, d'obtenir des renseignements plus précis. Cependant ces résultats sont discutables du fait que l'énergie d'interaction entre les dislocations et les défauts y est appréciée à travers un paramètre $\overset{\circ}{\varepsilon}_o$ (que nous définirons plus loin) dont la valeur a été prise arbitrairement. Nous montrerons que la valeur de ce paramètre ne peut être obtenue qu'à partir de mesures complémentaires de celle de la limite élastique (volume d'activation ou énergie d'activation)

et que cet ensemble de mesures est indispensable pour discuter les résultats des essais mécaniques en fonction de la nature des défauts.

I-2. LES DEFAUTS D'IRRADIATION

Les défauts créés par des radiations ionisantes ont un effet spectaculaire sur les propriétés mécaniques des halogénures alcalins, puisque l'on observe un durcissement important pour des concentrations atomiques de défauts aussi faibles que 10^{-5}. Ce phénomène a été étudié depuis de nombreuses années et utilisé par Nadeau et Johnston[15] dès 1961 pour durcir les monocristaux purs de LiF afin de les cliver facilement sans les déformer plastiquement.

Les premières études ont consisté à relier les variations de la limite élastique à température ambiante au nombre de défauts introduits par irradiation, ou, plus précisément, au nombre de centres F, seuls défauts que l'on puisse dénombrer avec précision par des mesures d'absorption optique. Il a été constaté que la limite élastique croît linéairement avec la racine carrée du nombre de centres F, et ceci dans de nombreux halogénures alcalins irradiés dans des conditions différentes : irradiation γ à 77 et 300 K[5] [16-17], aux électrons[18-19], aux rayons X[20] ou aux neutrons[21].

Plusieurs remarques faites au cours de ces études ont permis de préciser la nature des défauts responsables du durcissement à température ambiante: les mesures de Suzuki et Doyama[22] faites sur du KCl coloré additivement, c'est à dire en chauffant le cristal dans de la vapeur du métal alcalin, ont montré que les centres F ainsi créés ne produisent qu'un durcissement négligeable, bien plus faible que celui que l'on observe après une irradiation produisant le même nombre de centres F. Ces expériences n'ont pas été reproduites sur le LiF pour lequel il n'a pas été possible d'obtenir de coloration additive. Ce résultat suggère que le durcissement est dû à des interstitiels halogènes créés par l'irradiation en même temps que les centres F, et cette hypothèse est confirmée par les mesures de dilatation de réseau effectuées aux rayons X[23] et par le comportement mécanique d'échantillons guéris par blanchiment optique[24-25].

En ce qui concerne le LiF, on constate que ce composé est beaucoup plus durci que les autres halogénures alcalins pour un même nombre de centres F mesuré: ce phénomène ne peut pas être expliqué totalement par les valeurs plus élevées des constantes élastiques, et semble donc lié à la grande différence de taille des ions qui le compose, ce qui entraine des distorsions de réseau plus importantes autour d'un interstitiel ou d'un amas d'interstitiels: ces distorsions ont également

été mises en évidence par diffusion des rayons X[26].

L'ensemble de ces résultats montre l'intérêt des mesures mécaniques pour étudier un type de défauts qui n'est pas observable par d'autres méthodes. Toutefois, ces expériences, faites à température ambiante, n'ont pas permis jusqu'à présent de déterminer l'état de regroupement des interstitiels créés par irradiation.

Il n'existe que peu d'études sur la variation de la limite élastique avec la température[20] [27] et elles n'ont pas apporté de réponse quantitative à cette question, pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment au sujet des études concernant les impuretés.

Des tentatives ont été faites pour observer directement les défauts d'irradiation par microscopie électronique dans divers halogénures alcalins[28] [31]. Cette technique a rencontré de nombreuses difficultés : il n'est pas aisé d'obtenir des images de bonne qualité en raison de la charge électrique créée par le faisceau sur les échantillons; de plus, le faisceau d'électrons du microscope crée une irradiation importante de l'échantillon pendant l'observation. Les photographies publiées correspondent en général à des doses d'irradiation élevées et des défauts de grosse taille y apparaissent: ces images, en forme de plaquettes parallèles aux plans (100) et pouvant atteindre des dimensions de l'ordre de 1000 Å, ont été interprétées comme celles de colloïdes métalliques. Dans le cas d'irradiations plus faibles, des défauts plus petits, de dimensions inférieures à 100 Å, ont des contrastes qui ont été interprétés comme ceux de boucles d'interstitiels[30] situées dans des plans (100) avec un vecteur de Burgers $b = \frac{a}{2}$ [011] . Dans LiF[28], il semble que la taille moyenne des défauts observés après irradiation aux électrons à température ambiante soit plus petite: leurs dimensions sont inférieures à 50 Å pour les faibles doses et atteignent un maximum de 500 Å pour les fortes doses.

Ces observations indiquent que les défauts créés par une irradiation à température ordinaire se regroupent et tous les auteurs cités précisent que la densité des amas ne varie que peu au cours des irradiations successives ($\sim 5\ 10^{21}$ amas/m^3) mais que leur taille augmente. Cependant, la définition des images ne permet pas de voir des défauts de dimensions inférieures à 20-30 Å et, par suite, les défauts créés par de très faibles doses.

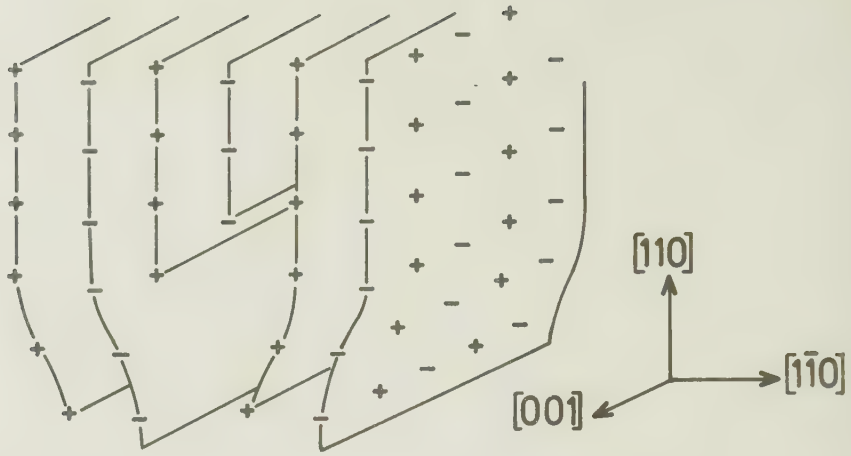


Fig.I-4. Modèle de dislocation coin dans la structure NaCℓ.

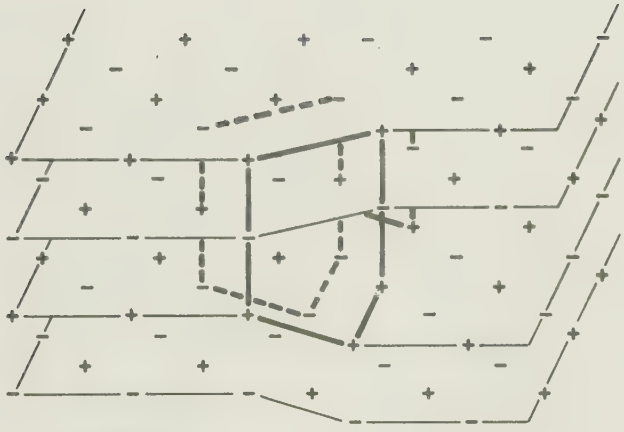


Fig.I-5. Modèle de dislocation vis dans la structure NaCℓ.

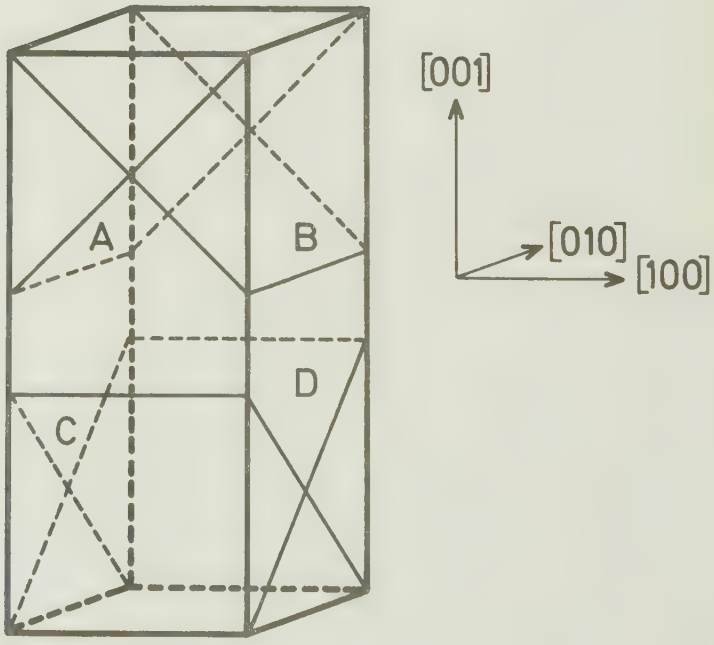


Fig. I-6. Systèmes de glissement activés par une compression suivant la direction [001].

I-3. LES DISLOCATIONS

Il n'existe pas, à notre connaissance, de résultats expérimentaux montrant le rôle des dislocations dans le durcissement des halogénures alcalins par des mécanismes tels que le durcissement par forêt, forces de Peierls ou barrières de Cottrel, à l'exception des phénomènes de durcissement par écrouissage apparaissant aux fortes déformations (stade II de la déformation); la raison en est la grande sensibilité des propriétés mécaniques de ces composés à la teneur en impuretés.

Les dislocations présentent cependant, dans les cristaux ioniques de structure NaCl, des propriétés caractéristiques dont certaines sont utiles pour l'analyse des mécanismes de déformation.

a) Géométrie des dislocations

La description de cette géométrie a été revue par Brantley et Bauer [32].

Les dislocations coins sont alignées suivant les directions [100] avec un vecteur de Burgers $\frac{e}{2}$ [$\bar{1}$10] et sont formées de deux demi-plans (1$\bar{1}$0) supplémentaires (fig.I-4). Ces dislocations ne sont pas chargées électriquement mais peuvent comporter des crans : lorsque le cran a lieu sur un seul des deux plans supplémentaires, il porte une charge $\pm \frac{e}{2}$ (où e est la charge de l'électron); par contre, le cran qui a lieu sur les deux plans supplémentaires n'est pas chargé.

Les dislocations vis sont alignées suivant les directions [110] . Elles présentent aussi un caractère double : il est possible de tracer deux circuits de Burgers autour de la dislocation, formant deux hélices, l'une pour le réseau des anions et l'autre pour celui des cations (fig.I-5). Les dislocations vis présentent aussi des crans qui portent une charge $\mp \frac{e}{2}$ pour les crans simples et une charge nulle pour les crans doubles.

Les dislocations sont donc susceptibles d'être chargées électriquement dans la mesure où elles comportent des crans et ces charges ont pu être mises en évidence expérimentalement par diverses méthodes [33-34] .

b) Structure du coeur

Le coeur des dislocations dans les halogénures alcalins a été étudié en détail par Fontaine [35]. Le calcul de l'énergie de faute dans différents plans a montré qu'une dissociation des dislocations vis était possible dans le plan (110), l'énergie de faute d'empilement dans ce plan étant d'environ 330 erg/cm^2 pour le LiF. En supposant la dislocation décomposée en 2 partielles de vecteurs

de Burgers $\frac{a}{4}$ [110], cette valeur de l'énergie de faute conduit à une dissociation faible, de largeur d = 1,7b. Mais l'hypothèse d'une dissociation formée d'une distribution continue de dislocations partielles infinitésimales [36] semble plus vraisemblable car cette description stabilise la faute: dans ce cas, la largeur de dissociation est plus large que celle indiquée plus haut mais il n'est plus possible de distinguer des dislocations partielles nettes comme dans les métaux C.F.C.

La dissociation des dislocations vis ne semble donc pas jouer un rôle important dans la déformation plastique des halogénures alcalins, à l'exception des phénomènes de durcissement par écrouissage, les partielles des dislocations faiblement dissociées, situées dans des plans de glissement faisant entre eux un angle de 60° peuvent, par recombinaison, former une barrière sessile , du type de la barrière de Cottrell; ceci explique bien l'allure générale des courbes de déformation des halogénures alcalins, voisine de celles des métaux C.F.C. et où il est possible de distinguer:

. un stade I de glissement facile

. un stade II de durcissement dont la pente est proportionnelle à $\rho_D^{\frac{1}{2}}$ (ρ_D est la densité du réseau de dislocations).

. un stade III dont l'apparition est contrôlée par l'activation thermique du glissement dévié des dislocations vis, ainsi que Hesse [37] l'a observé dans Na Cℓ.

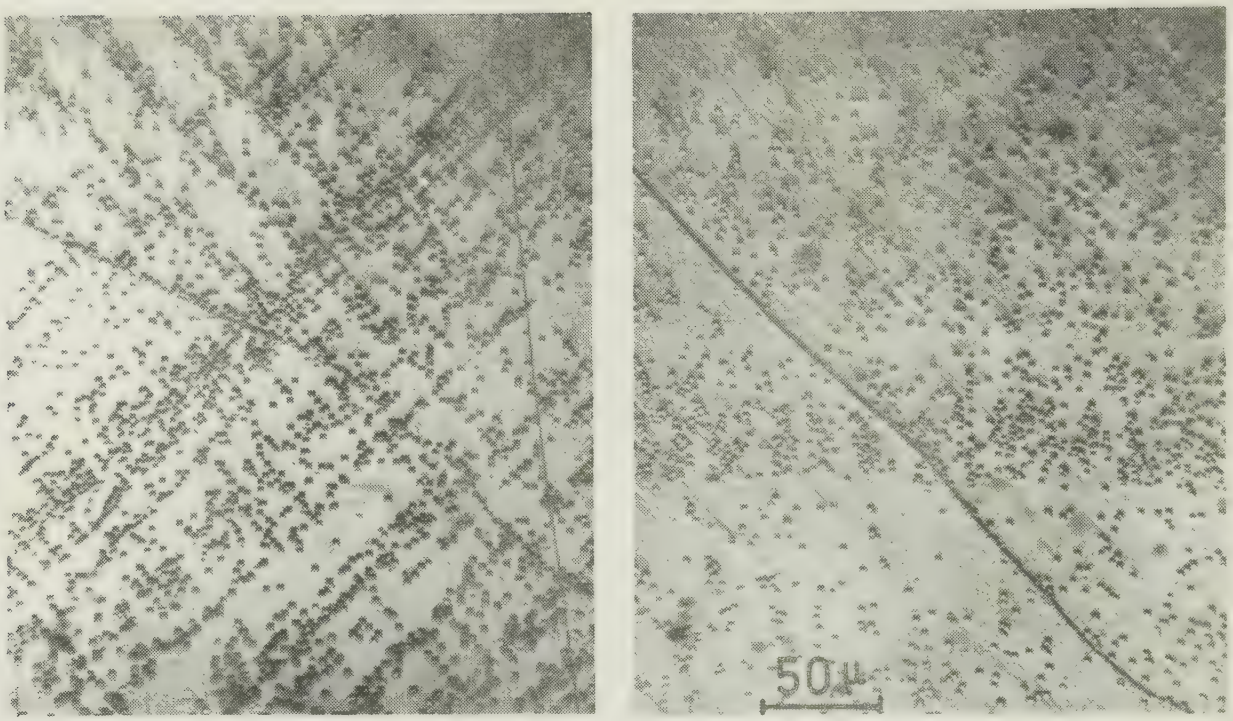
Un autre aspect du rôle du coeur des dislocations dans la déformation réside dans l'importance des forces de Peierls liées au déplacement du coeur dans la réseau parfait. Les calculs effectués dans ce domaine [38] suggèrent que ces forces restent faibles dans les halogénures alcalins, et toutes les expériences effectuées indiquent que les impuretés dans le stade I et les croisements de dislocations dans les stades II et III sont les facteurs essentiels contrôlant le mouvement des dislocations.

c) Mouvement des dislocations

L'étude du mouvement des dislocations sous l'effet d'une contrainte appliquée a été faite essentiellement par Gilman et Johnston [39] sur le fluorure de lithium à l'aide de l'observation des figures de corrosion.

Les systèmes de glissements principaux sont (110) [1$\bar{1}$0], au nombre de six. Des glissements sur d'autres systèmes ont été observés, mais seulement à température élevée, au dessus de 500 K et sous des contraintes nettement plus fortes.

Lorsqu'un échantillon, taillé en parallélépipède suivant les plans de



(a) (b)

Fig. I-7. Figures de corrosion d'un cristal de LiF écroui

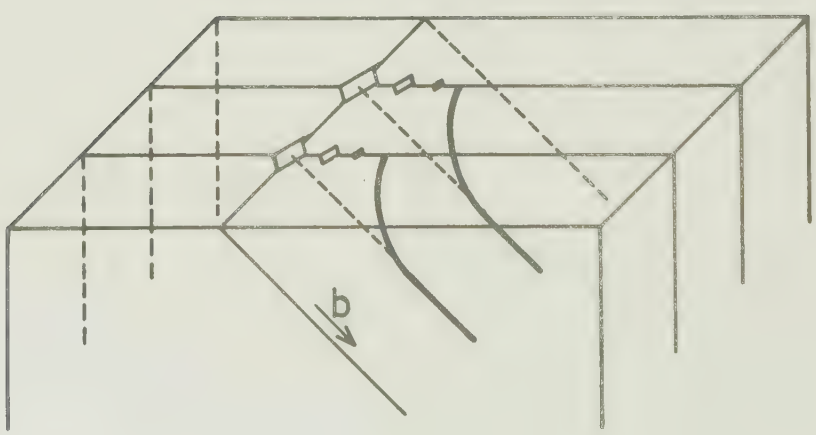


Fig. I-8. Glissement dévié des dislocations vis au voisinage de la surface. (d'après Gilman et Johnston{35}.)

clivage (100), est déformé par compression selon un axe [001], quatre des systèmes principaux peuvent être activés (Fig.I-6); on n'observe cependant généralement, pour les faibles déformations, que deux d'entre eux, par exemple les systèmes A et B de la Figure I-6. Ceci est illustré par les deux micrographies de la Figure I-7, prises après attaque chimique, selon le procédé décrit dans la réf. 39 , sur un même échantillon : ce cristal, pur et non irradié, a subi une déformation de 0,2% à température ordinaire, et les micrographies ont été prises sur deux faces perpendiculaires. En principe les figures de corrosion visibles sur la première photographie (Fig. I-7-a) correspondent aux points d'émergence des dislocations coins et celles de la deuxième face (Fig. I-7-b) aux points d'émergence des dislocations vis, dans la mesure où les figures d'attaque ne révèlent pas seulement des 'débris' laissés par la passage des dislocations mobiles (dipoles et boucles au voisinage de la surface). Sous l'effet de ces deux systèmes de déformation, l'échantillon prend la forme d'un barillet, comme l'a décrit Poirier[40] dans le cas du fluage de Na Cℓ.

La méthode d'observation des figures de corrosion a également permis de mesurer les vitesses de déplacement des dislocations en appliquant une contrainte pendant des temps mesurés : Gilman et Johnston[39] ont ainsi montré que les dislocations vis ont une vitesse environ 50 fois plus faible que les dislocations coins, ce qui laissent supposer que les dislocations vis règlent la vitesse de déformation. L'inconvénient de cette méthode est que, seule la vitesse des dislocations au voisinage des surfaces de l'échantillon, peut être mesurée.

Cette hypothèse du rôle prépondérant joué par les dislocations vis est étayée par l'observation de l'élargissement des bandes de glissement (Fig. I-7), dont l'interprétation a été basée sur le mécanisme de double déviation des dislocations vis dans le plan (100)[39][41]. Cet élargissement peut également s'interpréter à partir du modèle de Fontaine[35], le glissement dévié étant obtenu après recombinaison des partielles au croisement de deux dislocations vis. Dans ces deux mécanismes, seules les dislocations vis sont susceptibles de créer l'élargissement des bandes de glissement.

Notons pour terminer que nos observations, ainsi que celles de Klyavin[41] sur LiF et Whitworth[42] sur Na Cℓ ne font apparaître aucun changement à basse température ni sur les systèmes de glissement activés au cours des essais de compression suivant [100], ni sur l'allure des bandes de glissement et des figures de corrosion dans ces bandes, à l'exception d'une diminution de la largeur moyenne des bandes de glissement lorsque les essais sont effectués à basse température.

Cette revue des propriétés mécaniques des halogénures alcalins montre que de nombreux travaux ont permis d'apporter un grand nombre d'informations sur les mécanismes de déformation et le rôle de divers défauts ; cependant, contrairement à ce qui a été fait sur les métaux, il n'y a que peu de résultats concernant la déformation activée thermiquement et, en particulier, il n'existe pas d'étude complète où l'ensemble des paramètres de l'activation thermique aient été mesurés.

BIBLIOGRAPHIE *(CHAPITRE I)*

[1] F. BLANK et A. SMEKAL, Naturwiss. 18, 306 (1930).

[2] A. EDNER, Z. Physik 73, 623 (1932).

[3] H. SCHONFELD, Z. Physik 75, 442 (1932).

[4] W. METAG, Z. Physik 78, 363 (1932).

[5] W.G. JOHNSTON, J.S. NADEAU et R.L. FLEISHER, J.Phys.Soc.Japan 18, Supl.1 (1963).

[6] J.S. DRYDEN, S. MORIMOTO et J.S. COOK, Phil. Mag. 12, 379 (1965).

[7] R.L. FLEISHER, Acta Met. 10, 835 (1962).

[8] R.L. FLEISHER, J. Appl. Phys. 33, 3.504 (1962).

[9] W.G. JOHNSTON, J. Appl. Phys. 33, 2.050 (1962).

[10] H. HARTMANOVA, Phys. Stat. Sol.(a) 7, 303 (1971).

[11] J. PETIAU, J. Physique 24, 564 (1963).

[12] J. PETIAU et H. CURIEN, XII^{ème} Colloque d'Ampère, Bordeaux, p.402 (1963).

[13] C. LAJ, Thèse 3ème cycle, Paris (1966).

[14] W. FRANK, Phys. Stat. Sol. 29, 391 et 767 (1968).

[15] J.S. NADEAU et W.G. JOHNSTON, J. Appl. Phys. 32, 2.563 (1961).

[16] J.S. NADEAU, J. Appl. Phys. 33, 3.480 (1962).

[17] J.S. NADEAU, J. Appl. Phys. 35, 1.248 (1964).

[18] A.D. WHAPHAM et M.J. MAKIN, Phil. Mag. 5, 237 (1960).

[19] W.A. SIBLEY et E. SONDER, J. Appl. Phys. 34, 2.366 (1963).

[20] J.S. NADEAU, J. Appl. Phys. 37, 1.602 (1966).

[21] S.C. MAENG et autres, J. Appl. Phys. 39, 4.404 (1968).

[22] T. SUZUKI et M. DOYAMA, J. Phys. Chem. Solids 10, 77 (1959).

[23] D.A. WIEGAND et R. SMOLUCHOWSKI, Actions Chimiques et Biologiques des Radiations Ed. Haissinski, Masson Paris (1964).

[24] W.A. SIBLEY et E. SONDER, Phys. Rev. Letters 14, 900 (1965).

[25] I.S. LERMA et F. AGULLO-LOPEZ, Acta Met. 17, 1.459 (1969).

[26] H. PEISL, H. SPALT et W. WAIDELICH, Phys. Stat. Sol. 23, K75 (1967).

[27] I.S. LERMA et F. AGULLO-LOPEZ, J. Appl. Phys. 41, 4.628 (1970).

[28] M. MANNAMI, O. AKISUE et K. TANKA, Japan J. Appl. Phys. 6, 283 (1967).

[29] K. IZUMI, J. Phys. Soc. Japan, 26, 1.451 (1969).

[30] L.W. HOBBS, Proc. 25th Anniversary Meeting of EMAG Inst. Physics, p.178 (1971).

[31] L.W. HOBBS et M.J. GORINGE, 7ème Congrès International de Microscopie Electronique, Grenoble, p.239 (1970).

[32] W.A. BRANTLEY et C.L. BAUER, Phys. Stat. Sol. 18, 465 (1966).

[33] R.L. SPROUL, Phil. Mag. 5, 815 (1960).

[34] J. SERUGHETTI et autres. C.R. Acad. Sci. Paris 264, 474 (1967).

[35] G. FONTAINE, Thèse, Paris 1968
J. Phys. Chem. Solids 29, 209 (1968).

[36] G. FONTAINE et P. HAASEN, Phys. Stat. Sol. 31, K67 (1969).

[37] J. HESSE, Phys. Stat. Sol. 9, 209 (1965).

[38] F. GRANZER et autres, Phys. Stat. Sol. 30, 587 (1968).

[39] J.J. GILMAN et W.G. JOHNSTON, Solid State Physics 13, 147 (1962).

[40] J.P. POIRIER, Thèse, Paris, 1971.

[41] O.V. KLYAVIN et autres, Phys. Stat. Sol. 35, 427 (1969).

[42] J.R. TESH et R.W. WHITWORTH, Phys. Stat. Sol. 39, 627 (1970).

CHAPITRE II

THEORIE DE LA DEFORMATION ACTIVEE THERMIQUEMENT

La description de la déformation à l'aide d'un mécanisme du mouvement des dislocations activé thermiquement a été élaborée sur une idée de Mott[1], et permet d'expliquer la forte variation de la contrainte nécessaire à l'obtention d'une déformation plastique* avec la température, phénomène parfois très important pour des essais mécaniques effectués à basse température.

L'analyse de ce mécanisme à l'aide d'une description thermodynamique de l'interaction d'une dislocation avec les obstacles freinant son mouvement a été d'abord présentée par Basinski[2] et a fait l'objet depuis d'un grand nombre de publications[3-8], en raison des controverses qui se sont élevées au sujet des quantités thermodynamiques qu'il faut utiliser et de leurs relations avec les grandeurs macroscopiques mesurées.

Nous reprendrons dans ce chapitre l'essentiel de la théorie, en insistant sur les problèmes liés à la variation d'entropie, nos résultats expérimentaux nous ayant permis d'apporter des précisions sur ce point.

---

*c'est à dire la limite élastique, ou mieux la contrainte d'écoulement facile, traduction de l'excellente expression anglaise "flow stress" .

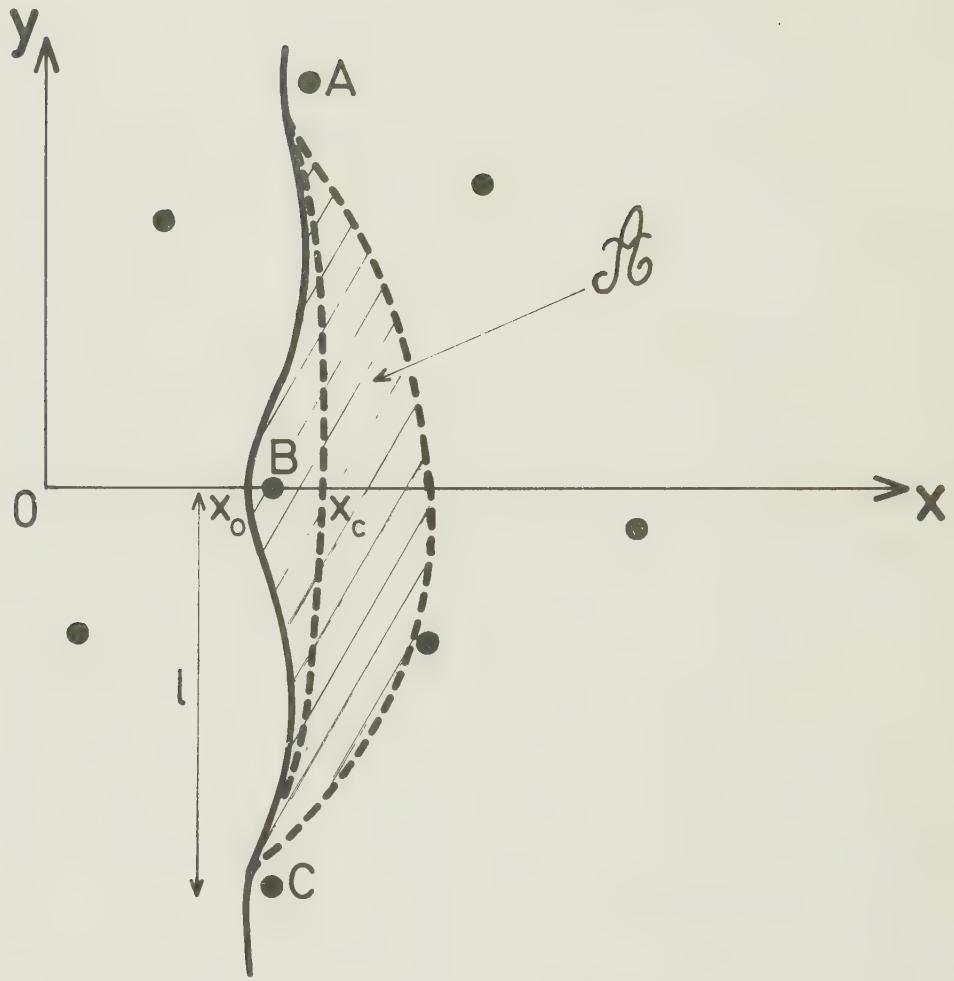


Fig. II-1. Schéma de l'interaction d'une dislocation avec des obstacles localisés.

II-1. PRINCIPE GENERAL

La vitesse de déformation résultant du mouvement d'une densité de dislocations mobiles ρ, ayant un vecteur de Burgers de grandeur b et animées d'une vitesse moyenne $\bar{v}$, est[9]:

$$\dot{\varepsilon} = \rho b \bar{v} \qquad \text{II-1}$$

Dans un cristal parfait, la vitesse des dislocations peut être très grande et atteindre la vitesse du son[10]. Dans ce cas, la limite élastique est liée à la densité de dislocations: c'est la contrainte nécessaire pour créer les dislocations. Par contre, dans les échantillons habituels, contenant avant les essais une densité de dislocations relativement importante ($> 10^4$ ou $10^5/cm^2$)*, la limite élastique dépend de la vitesse moyenne des dislocations, elle-même déterminée par le temps passé par chaque dislocation pour franchir les obstacles qui s'opposent à son mouvement.

Ce temps de passage peut être diminué par activation thermique. Considérons une dislocation isolée dans son plan de glissement (fig.II-1) contenant des obstacles dont la nature peut être très variable (défauts ponctuels, précipités, autres dislocations coupant le plan de glissement, etc...), mais interagissant avec la dislocation à courte distance, de l'ordre de quelques distances atomiques. Soit ℓ la distance moyenne entre obstacles le long de la ligne de dislocation. Sous l'action de la contrainte extérieure σ, la dislocation prend une position d'équilibre représentée par l'abscisse x_o de son intersection avec un axe Ox, direction du mouvement. Après avoir franchi l'obstacle, la dislocation passe par une position d'équilibre instable représentée par x_c. Nous désignerons par ΔG le changement d'énergie libre de Gibbs du système thermodynamique constitué par l'ensemble de l'échantillon lorsque la dislocation se déplace de x_o à x_c.

Un segment de dislocation de longueur ℓ, dont les extrémités sont fixes, peut être considéré comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques dont la fréquence fondamentale est[11]:

$$\nu_\ell = \nu_D \frac{b}{\ell} \qquad \text{II-2}$$

---

*Il est usuel de définir la densité de dislocations comme la longueur totale des segments contenus dans l'unité de volume ou, ce qui revient au même, par le nombre de dislocations coupant une surface unité prise dans le cristal. On exprime donc cette densité par un nombre par unité de surface et nous employons ici le cm^2, les valeurs de ρ ainsi exprimées étant mieux connues des spécialistes.

où ν_D est la fréquence de Debye. L'énergie est apportée à la dislocation par les vibrations thermiques cohérentes des atomes voisins.

Par suite, la probabilité pour que ce segment franchisse la barrière d'énergie représentée par l'énergie libre de Gibbs ΔG est :

$$P = \nu_\ell \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \qquad \text{II-3}$$

La vitesse moyenne de déplacement du segment considéré est alors :

$$\bar{v} = P \frac{\mathcal{A}}{\ell}$$

où $\mathcal{A}$ est l'aire balayée par la dislocation au cours et après l'activation thermique (fig.II-1). La relation II-1 s'écrit donc, en supposant les passages d'obstacles indépendants les uns des autres :

$$\dot{\varepsilon} = \rho\, b \frac{\mathcal{A}}{\ell} \nu_\ell \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \qquad \text{II-4}$$

Dans cette expression, le terme préexponentiel que nous désignerons par $\dot{\varepsilon}_o$, dépend de la structure de l'échantillon et ne varie que faiblement avec la contrainte et la température. Dans ces conditions, nous pouvons écrire, à vitesse de déformation imposée constante :

$$\Delta G = \alpha\, k\, T \qquad \text{II-5}$$

où $\alpha = \text{Log}\,\frac{\dot{\varepsilon}_o}{\dot{\varepsilon}}$ est une constante.

Il est possible d'estimer cette constante en notant que $\mathcal{A} \sim \ell^2$, d'où $\dot{\varepsilon}_o \sim \rho\, b^2\, \nu_D$, et en utilisant les valeurs raisonnables suivantes :

$$\rho = 10^7\ \text{cm}^{-2} = 10^{11}\ \text{m}^{-2}$$
$$\nu_D = 1{,}5\ 10^{13}\ \text{s}^{-1}$$
$$b = 2{,}85\ 10^{-10}\ \text{m}$$
$$\dot{\varepsilon} = 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$$

d'où $\alpha \sim 21$ II-6

L'énergie libre ΔG dépend en général de la température et de la contrainte appliquée, de telle sorte que les expressions II-4 ou II-5 correspondent à une relation entre la contrainte appliquée, la température et la vitesse de déformation.

Toutefois, ces expressions n'ont pu être établies qu'en faisant

plusieurs hypothèses que nous rappelons :

a) L'utilisation de l'énergie libre de Gibbs suppose que le mouvement de la dislocation de x_o à x_c se fasse de façon isotherme et réversible. Il est difficile d'apprécier la validité de cette hypothèse qui semble cependant d'autant plus justifiée que le déplacement de $x_c - x_o$ est faible et n'apporte pas de changement dans la structure de l'échantillon.

Notons ici que nous négligeons la probabilité de saut en arrière, ce qui sera justifié par la suite en raison de la valeur élevée de l'énergie fourni par les forces extérieures vis à vis de kT .

b) A température et contrainte données, l'énergie ΔG est la même pour tous les obstacles. Cette hypothèse n'entraine pas de difficultés s'il existe plusieurs types d'obstacles représentant des barrières d'énergie différentes : c'es le type d'obstacle qui s'oppose le plus au mouvement, c'est à dire dont l'énergie d'interaction est la plus élevée, qui interviendra seul dans les équations citées et donc règlera la vitesse de déformation. Cependant, pour des essais effectués dans une large gamme de température, il est possible, du fait de la variation différente des énergies avec la contrainte, de mettre en évidence deux ou plusieurs types d'obstacles.

Le problème est plus délicat lorsqu'il existe des défauts de structure voisine, par exemple des précipités dont la taille varie de façon continue autour d'une valeur moyenne : dans ce cas, il apparait un spectre de valeurs de ΔG . Frank[12] a montré que les expressions II-4 et II-5 restent valables pour une énergi libre de Gibbs $\overline{\Delta G}$ moyenne.

c) Les segments de dislocation franchissent les obstacles indépendamment les uns des autres: cette hypothèse est très vraisemblable lorsque la concentration des obstacles est faible, c'est à dire lorsque la longueur de dislocation libre ℓ est grande vis à vis de la distance d'activation.

d) La concentration des défauts ayant un rôle dans le mouvement des dislocations n'est pas changée par le passage d'un obstacle: ceci exclue un mécanisme exigeant la création de défauts ponctuels dans le cas où ces derniers seraient des obstacles pour les dislocations suivantes.

e) Le terme préexponentiel $\dot{\varepsilon}_o$ n'est constant que si la densité de dislocations mobiles ne varie pas avec les conditions des essais. Cette hypothèse exige des précautions expérimentales; toutefois, une faible variation de cette densité n'aura pas d'effet sur l'équation II-5, la densité de dislocation ρ intervenant dans un terme logarithmique.

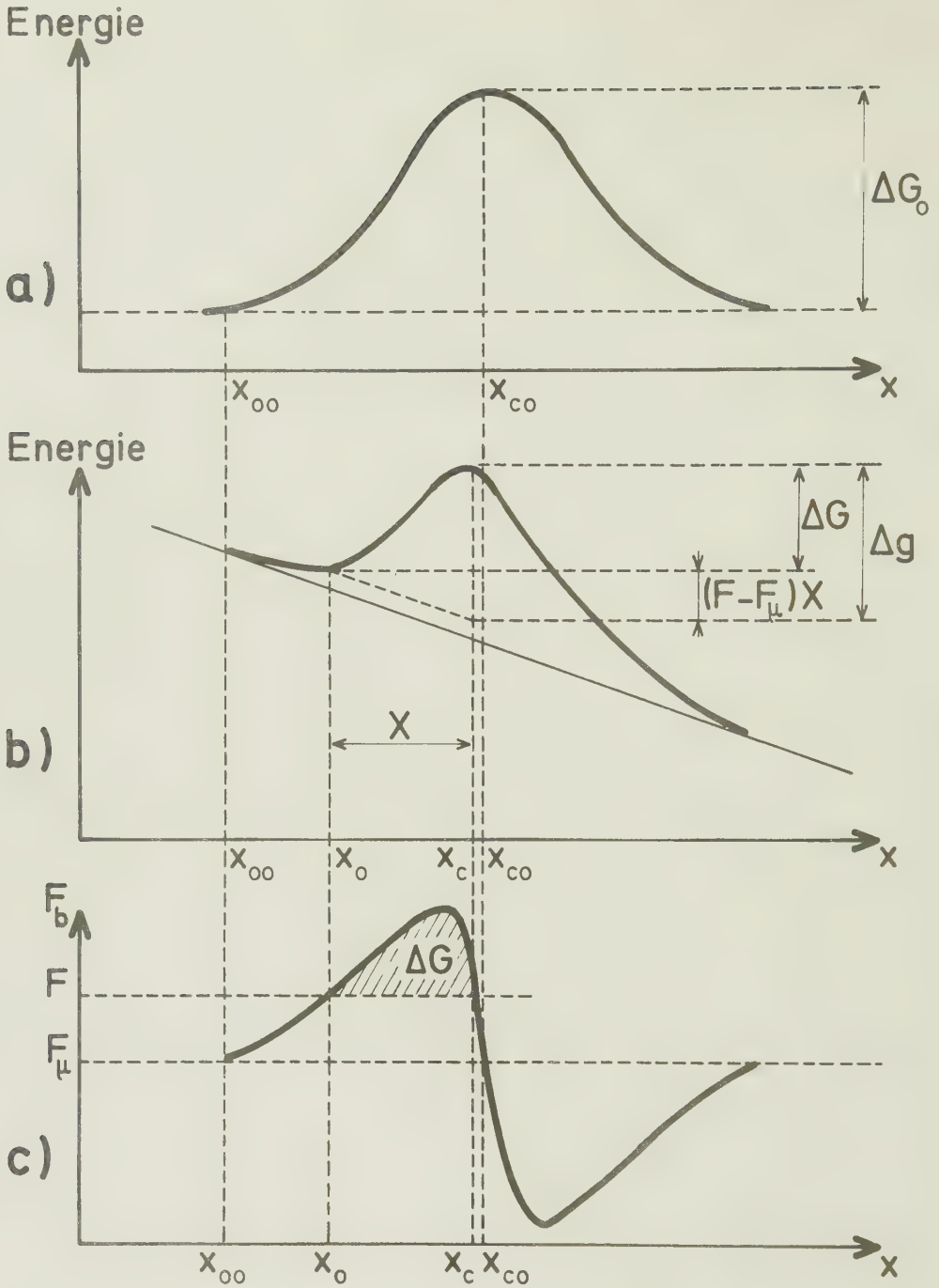


Fig. II-2. Représentation schématique de l'interaction d'une dislocation et d'un obstacle : a) Energie en fonction de la distance pour $F=F_\mu$

b) Energie en fonction de la distance pour $F>F_\mu$

c) Force équivalente en fonction de la distance.

II-2. L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS

Pour définir cette énergie, nous nous reporterons à l'étude de Schoeck[4] qui est maintenant acceptée par de nombreux auteurs.

Sous l'action d'une contrainte extérieure σ , résolue dans le plan de glissement et la direction de glissement, un segment de dislocation de longueur ℓ est soumis à une force[13] :

$$F = \sigma b \ell$$

Ce segment est également soumis à une force interne due à l'ensemble du cristal (forces de cohésion atomique, forces à grande distance dues à l'ensemble de tous les défauts autres que l'obstacle considéré) et que nous désignerons par F_μ^* . Enfin, l'obstacle situé au point B (Fig.II-1) exerce sur le segment ℓ une force F_b que nous définissons par la relation :

$$F_b = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x} \right)_{F=F_\mu} \qquad \text{II-7}$$

Cette force F_b doit être considérée comme une représentation schématique de l'interaction dislocation-obstacle, puisque, si elle a un sens dans le cas d'une interaction purement élastique, elle ne représente qu'une image dans le cas de mécanismes tels que la formation de crans ou la constriction de dislocations imparfaites.

L'énergie de Gibbs peut alors s'écrire :

$$\Delta G = \int_{x_o}^{x_c} \left[F_b\ (T,x) + F_\mu\ (T,x) - F \right] dx \qquad \text{II-8}$$

en négligeant le terme dû à la variation de volume sous la composante hydrostatique du tenseur des contraintes extérieures. Dans cette expression de ΔG nous avons explicité la dépendance en température de F_b et F_μ que nous discuterons plus loin. Les bornes d'intégration x_o et x_c dépendent à la fois de la force appliquée et de la température. Les principales grandeurs introduites dans ce § ont été représentée schématiquement sur les croquis de la figure II-2 : la courbe c) représente ce qui a été désigné dans la littérature par le terme de *'courbe force-distance'* et que nous avons défini par la relation II-7. Nous avons désigné par x_{oo} et x_{oc} les positions d'équilibre de la dislocation lorsque la force appliquée est égale à F_μ, c'est à dir lorsque le travail $(F - F_\mu)\ X$ devient nul. L'énergie de Gibbs G fournie par les vibrations thermiques apparaît dans la figure b) et sa valeur maximum, désignée

---

*F_μ ne varie que lentement avec la position et peut être considérée comme constante sur l'intervalle x_o x_c .

par ΔG_o , est représentée en a), lorsque $F = F_\mu$.

Nous supposons que la forme de la courbe $F_b(x)$ ne dépend pas de la contrainte appliquée: c'est ce que Gibbs[7] a défini en utilisant l'expression de barrière d'énergie 'rigide'. Dans cette hypothèse, ΔG ne dépend de la contrainte que par l'intermédiaire des bornes d'intégration x_o et x_c et du troisième terme qui exprime le travail effectué par la contrainte appliquée pendant l'activation. De façon plus précise, x_o et x_c sont des fonctions d'une force effective :

$$F^* = F - F_\mu \qquad \text{II-9}$$

à laquelle nous pouvons faire correspondre une contrainte effective :

$$\sigma^* = \sigma - \sigma_\mu \qquad \text{II-10}$$

où $\sigma_\mu = \frac{F_\mu}{\ell b}$ est une contrainte interne, indépendante de la contrainte appliquée dans la mesure où ℓ est une constante.

Dans ces conditions, en posant :

$$X = x_o - x_c$$

$$\int_{x_o}^{x_c} F_b\,(T,x)\,dx = \Delta g$$

la relation II-8 s'écrit :

$$\Delta G = \Delta g\,(T,\sigma^*) - \sigma^*\,\ell\,b\,X \qquad \text{II-11}$$

Cette dernière expression montre qu'il est possible de traiter le problème thermodynamique en utilisant comme système isolé non plus l'échantillon entier, mais un petit volume de l'échantillon englobant l'obstacle et le segment de dislocation de longueur ℓ : l'ensemble des forces extérieures à ce système est alors représenté par la contrainte effective σ^* . Les deux méthodes conduisent à des relations différentes de l'énergie libre avec les paramètres expérimentaux[8] [1
mais l'analyse fondamentale est la même. Nous poursuivons cette étude en conservant comme système thermodynamique l'échantillon entier et comme variables indépendantes les grandeurs $\dot{\varepsilon}$, T et σ, essentiellement parce que cette méthode est plus proche des conditions expérimentales dans lesquelles c'est la contrainte appliquée σ qui peut être maintenue constante.

II-3. LE VOLUME D'ACTIVATION

Le volume d'activation est défini par la relation :

$$V = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma} \right)_T \qquad \text{II-12}$$

En utilisant la formule de Leibnitz :

$$\frac{d}{dy} \left[\int_{v_o(y)}^{v_1(y)} z\,(x,y)\, dx \right] = z\,(v_1,y) \frac{dv_1}{dy} - z\,(v_o,y) \frac{dv_o}{dy} + \int_{v_o}^{v_1} \frac{\partial z}{\partial y}\, dx$$

La relation II-8 permet d'écrire :

$$V = - \left[F_b\,(x_c) + F_\mu - F \right] \frac{\partial x_c}{\partial \sigma} + \left[F_b\,(x_o) + F_\mu - F \right] \frac{\partial x_o}{\partial \sigma} - \int_{x_o}^{x_c} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left[F_b\,(x) + F_\mu - F \right] dx$$

Les deux premiers termes sont nuls du fait que les positions x_o et x_c sont des positions d'équilibre. De plus, les forces F_b et F_μ étant supposées indépendantes de σ , l'expression de V se réduit à :

$$V = \int_{x_o}^{x_c} \frac{\partial F}{\partial \sigma}\, dx = \ell\, b\, X \qquad \text{II-13}$$

à condition, de nouveau, de supposer la longueur de dislocation libre ℓ indépendante de σ .

Notons que, quoique cela n'apparaisse pas explicitement dans la formule II-13, le volume d'activation dépend de la température lorsque F_b et F_μ en dépendent. Il n'est donc pas correct, comme l'ont fait plusieurs auteurs [4-6] d'intégrer l'équation II-12 sous la forme :

$$\Delta G = \Delta G_o - \int_{\sigma_\mu}^{\sigma} V\, d\sigma$$

Nous montrerons (§ II-5) qu'il existe une méthode correcte pour déduire ΔG de la variation du volume d'activation avec la contrainte.

Cette grandeur est en effet facile à obtenir expérimentalement: en utilisant l'expression II-4 et la définition II-12, nous obtenons :

$$V = kT \left(\frac{\partial \log \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma} \right)_T \qquad \text{II-14}$$

Le volume d'activation apparait ainsi comme une mesure de la sensibilité de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation et est relié par la relation II-13 à la longueur d'activation X. C'est donc une grandeur importante dont la valeur et la variation en fonction de la contrainte sont susceptibles de fournir des renseignements sur le mécanisme de déformation .

II-4. L'ENTHALPIE et L'ENTROPIE D'ACTIVATION

L'enthalpie et l'entropie sont définies par les lois de la thermodynamique :

$$\Delta H = \Delta G + T\,\Delta S \qquad \text{II-15}$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{\sigma} \qquad \text{II-16}$$

L'enthalpie ne diffère donc de l'énergie libre de Gibbs que lorsque cette dernière varie avec la température, à contrainte constante. Ces deux grandeurs ont été fréquemment confondues dans la discussion des résultats expérimentaux, et, dans de nombreux cas, la variation d'entropie est effectivement négligeable. Dans le cas de nos expériences, cette distinction s'est avérée indispensable pour discuter correctement les résultats : en effet, l'expérience permet de mesurer l'enthalpie d'activation et nous avons vérifié que ΔH n'est pas proportionnelle à la température et est donc différente de ΔG qui suit la relation II-5.

Afin d'estimer la valeur de ΔS, il est nécessaire de discuter l'origine physique de ce terme. Différentes sources de variation d'entropie sont possibles

a) La variation des constantes élastiques avec la température a été introduite pour la première fois par Basinski[2] et provient de l'évolution du spectre de vibrations atomiques avec la température[15]. Cet effet se traduit par une variation du module de cisaillement avec la température et est considéré dans la littérature comme l'origine la plus importante de la variation d'entropie.

b) La création de défauts ponctuels apporte une variation d'entropie de l'ordre de k , constante de Boltzmann, et est donc négligeable.

c) La variation des fréquences de vibration des atomes voisins de la dislocation, lorsque celle-ci passe de la position d'équilibre à la position de col peut contribuer à la variation de ΔG avec la température; cet effet est peu connu et n'est probablement pas compatible avec l'approximation de l'élasticité linéaire utilisée dans la théorie[8][16].

d) La dilatation thermique du réseau doit aussi être considérée[17]: l'effet de ce terme s'ajoute à celui de la variation du module de cisaillement, mai

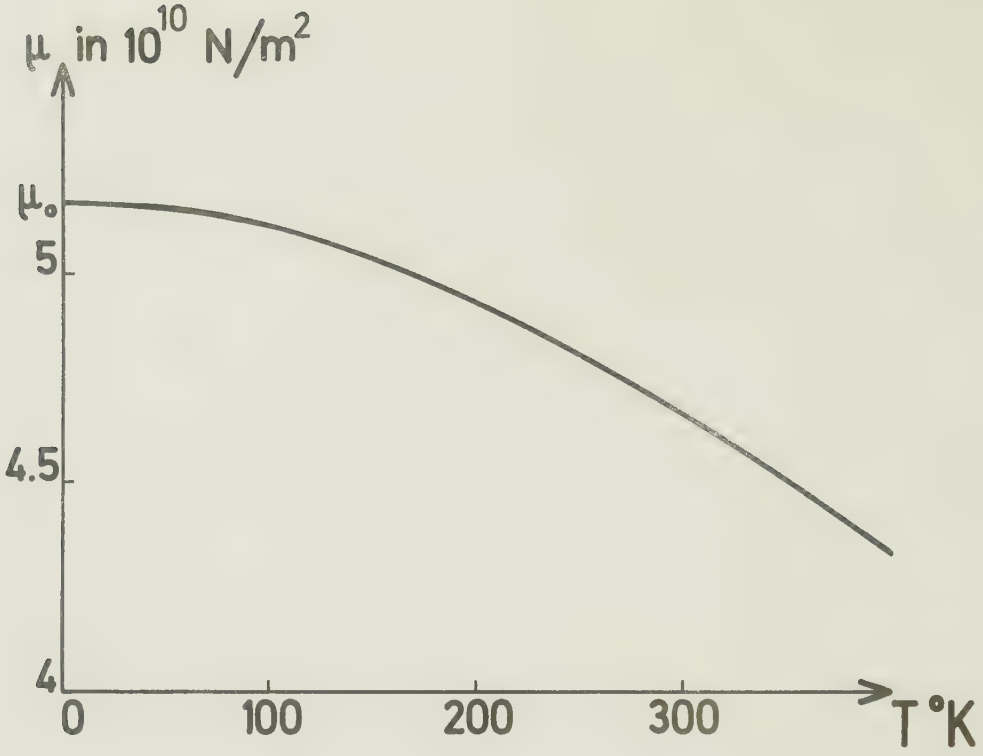


Fig. II-3. Variation du module de cisaillement avec la température.

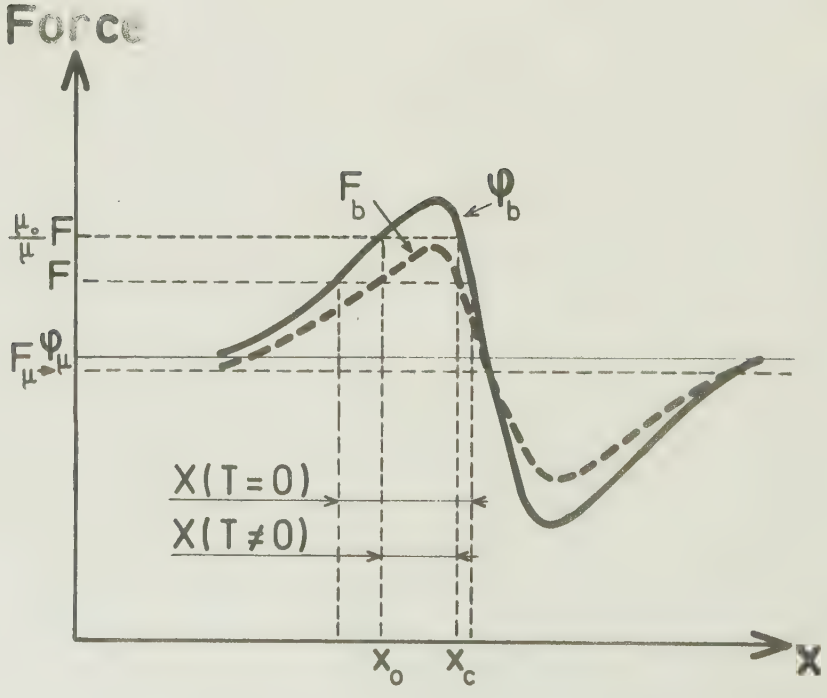


Fig. II-4. Courbe force-distance: en trait plein pour T=0
en pointillé pour T≠0.

est négligeable dans le cas du fluorure de lithium, dont le coefficient de dilatation en volume est de l'ordre de $3\ 10^{-5}\ K^{-1}$, alors que la variation relative du module de cisaillement par degré est d'environ $5\ 10^{-4}\ K^{-1}$ entre 100 et 400 K.

Ces remarques nous conduisent à considérer que la variation d'entropie au cours de l'activation est essentiellement due à la variation du module de cisaillement avec la température. Pour le fluorure de lithium, nous avons pris le module calculé par Foreman[18] pour une dislocation vis avec un vecteur de Burgers parallèle à la direction [110] :

$$\mu = \frac{1}{2}\left[C_{44}\,(C_{11} - C_{12})\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{II-17}$$

Nous avons reporté Figure II-3 les valeurs de ce paramètre en fonction de la température, les constantes élastiques étant déduites des mesures de vitesses des ultrasons publiées par Briscoe et Squire[19]. Le module de cisaillement varie d'une valeur $\mu_o = 5{,}17.10^{10}$ N/m² (T = 0 K.) à $4{,}32.10^{10}$ N/m² (T = 400 K.). Sa variation relative est donc d'environ 16% sur l'intervalle de température considéré et nous verrons que cet effet entraine une variation d'entropie très importante.

Pour calculer cet effet, nous supposons que l'interaction à courte distance décrite par F_b ainsi que la contrainte interne sont proportionnelles à μ : cette hypothèse est vérifiée dans de nombreux cas tels qu'une interaction élastique, un effet de taille ou de module, la formation d'une constriction ou d'un cran. On peut alors écrire, en désignant par μ_o la valeur du module de cisaillement à 0 K :

$$F_b = \frac{\mu}{\mu_o}\,\phi_b \qquad \text{II-18}$$

$$\sigma_\mu = \frac{\mu}{\mu_o}\,\tau_\mu \qquad \text{II-19}$$

où ϕ_b et τ_μ ne dépendent plus explicitement de la température.

Remarquons que la relation II-18 est plus générale que la relation correspondante de Schoeck[4], qui suppose que l'énergie Δg est proportionnelle à μ : de plus, comme l'a indiqué Jonas[14], l'hypothèse de Schoeck oblige à supposer implicitement que le volume d'activation ne dépend pas de la température, ce qui est en contradiction avec sa définition (voir la définition II-12).

La figure II-4 représente la courbe force-distance pour la même contrainte appliquée lorsque $T = 0$ et $T \neq 0$ et montre comment les positions x_o et x_c peuvent dépendre de la température.

Le calcul de ΔS se fait à partir des relations II-16 et II-8, en utilisant de nouveau la formule de Leibnitz ; comme pour le calcul du volume

d'activation, les deux premiers termes sont nuls et il reste :

$$\Delta S = -\frac{1}{\mu_o}\int_{x_o}^{x_c} \phi_b \frac{d\mu}{dT}\, dx - \tau_\mu \frac{d\mu}{dT}\, \ell\, b\, X$$

$$= -\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT}\left[\int_{x_o}^{x_c} F_b\, dx + \sigma_\mu\, \ell\, b\, X\right]$$

et, d'après II-8 et II-13 :

$$\Delta S = -\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT}\left[\Delta G + \sigma\, V\right] \qquad \text{II-20}$$

Malgré des hypothèses légèrement différentes, cette relation est identique à celle obtenue par Schoeck.

On en déduit, en utilisant la relation II-15 :

$$\Delta G = \frac{\Delta H + \frac{T}{\mu}\frac{d\mu}{dT}\sigma\, V}{1 - \frac{T}{\mu}\frac{d\mu}{dT}} \qquad \text{II-21}$$

Cette dernière relation permet de calculer l'énergie libre ΔG en fonction des grandeurs obtenues expérimentalement : T , σ, H et V.

II-5. DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Dans les expériences que nous avons faites, nous nous sommes intéressés à la contrainte d'écoulement facile, premier stade de la déformation plastique. Lorsque l'essai est fait à température fixée et à vitesse de déformation imposée, la contrainte est déterminée par la relation II-4; il n'est donc possible de faire varier de façon indépendante que deux de ces variables. La technique la plus précise pour mesurer les grandeurs thermodynamiques introduites dans ce chapitre est celle des essais différentiels effectués sur un même échantillon: elle consiste à changer rapidement l'une des trois variables $\dot{\varepsilon}$, T ou σ et à mesurer la variation correspondante de l'une des deux autres, la troisième étant maintenue constante. Cette technique a l'avantage de rendre minimum les variations de structure de l'échantillon d'une mesure à l'autre.

Nous avons vu au § II-3 (relation II-14) que le volume d'activation s'obtient en mesurant la variation de contrainte due à un changement de vitesse de déformation à température constante.

De la même façon, en utilisant l'équation II-4, on obtient l'enthalpie d'activation par la mesure de la variation de contrainte correspondant à un changement de température à contrainte constante

$$\left(\frac{\partial \text{ Log } \dot{\varepsilon}}{\partial T}\right)_{\sigma} = \frac{1}{kT^2} \Delta G - \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G}{\partial \Gamma}$$

soit, d'après II-15 :

$$\Delta H = kT^2 \left(\frac{\partial \text{ Log } \dot{\varepsilon}}{\partial T}\right)_{\sigma} \qquad \text{II-22}$$

Une autre expression de ΔH peut être obtenue en remarquant que les relations II-14 et II-22 définissent les dérivés partielles de Log $\dot{\varepsilon}$ par rapport à σ et T . On peut donc écrire :

$$d \text{ Log } \dot{\varepsilon} = \frac{V}{kT} d\sigma + \frac{\Delta H}{kT^2} dT$$

Au cours d'un essai à vitesse de déformation constante, d Log $\dot{\varepsilon}$ = o et l'enthalpie suit la relation

$$\Delta H = - T V \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\dot{\varepsilon}} \qquad \text{II-23}$$

L'enthalpie peut donc se déduire de la mesure de V et de la variation de la contrainte à une vitesse de déformation donnée , durant un saut de température.

Notons que l'égalité de ces deux expressions de l'enthalpie se déduisent seulement du fait que $\dot{\varepsilon}$ ne dépend que des deux variables indépendantes σ et T, V et ΔH étant déterminés expérimentalement par les rédivées partielles définies par II-14 et II-22.

La détermination de l'énergie libre de Gibbs ΔG peut se faire par deux méthodes. La première consiste à déterminer ΔH et V à une température donnée, et donc pour la valeur correspondante de la contrainte, et de calculer ΔG par la relation II-21. La seconde, que nous avons déjà décrite[20], permet de déduire ΔG de la variation du volume d'activation avec la contrainte

Complétant les relations II-18 et II-19, nous posons :

$$\sigma = \frac{\mu}{\mu_o} \tau \qquad \text{II-24}$$

$$\Delta G = \frac{\mu}{\mu_o} \Delta \Gamma \qquad \text{II-25}$$

Cette nouvelle fonction $\Delta\Gamma$, qui n'est pas une énergie libre de Gibbs, peut se calculer à partir de la définition de ΔG donnée par II-8 :

$$\Delta\Gamma = \frac{\mu_o}{\mu} \int_{x_o}^{x_c} \left[F_b\ (T,x) + F_\mu\ (T,x) - F \right] dx$$

soit :

$$\Delta\Gamma = \int_{x_o}^{x_c} \phi_b\ (x)\ dx - (\tau - \tau_\mu)\ \ell\ b\ X$$

Pour les mêmes raisons que celles qui ont été données au § II-3 ,

$$- \left(\frac{\partial\ \Delta\ \Gamma}{\partial\ \tau} \right)_T = \ell\ b\ X = V \qquad \text{II-26}$$

car, sous l'action de la contrainte τ, c'est à dire d'une force $\frac{\mu_o}{\mu} F$, les positions x_o et x_c sont encore des positions d'équilibre (Fig.II-4).

De plus, puisque ϕ_b ne dépend pas de la température :

$$\left(\frac{\partial\ \Delta\ \Gamma}{\partial\ T} \right)_\tau = 0 \qquad \text{II-27}$$

La relation II-26 peut donc s'écrire:

$$- \left(\frac{d\ \Delta\ \Gamma}{d\ \tau} \right)_T = V$$

Il est donc permis d'effectuer l'intégration par rapport à la variable τ :

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_o - \int_{\tau_\mu}^{\tau} V\ (\tau)\ d\ \tau \qquad \text{II-27-a}$$

ou :

$$\Delta\Gamma = \int_{\tau}^{\tau_o} V\ (\tau)\ d\ \tau \qquad \text{II-27-b}$$

$\Delta\Gamma_o$ est la valeur maximum de $\Delta\Gamma$ et τ_o est la valeur maximum de τ , égale à la valeur σ_o de la contrainte appliquée à 0 K.

La méthode consiste donc à mesurer le volume d'activation à chaque température, et donc à chaque valeur correspondante de la contrainte σ, puis à

calculer la valeur de $\tau = \frac{\mu_o}{\mu} \sigma$ et à intégrer graphiquement la courbe $V(\tau)$ pour obtenir l'énergie libre de Gibbs sous la forme :

$$\Delta G = \frac{\mu}{\mu_o} \int_{\tau}^{\tau_o} V(\tau) \, d\tau \qquad \text{II-28}$$

L'avantage de cette méthode provient du fait qu'il est nettement plus aisé de mesurer le volume d'activation par des sauts de vitesse de déformation que l'enthalpie d'activation par des sauts de température : d'une part, ces derniers ne peuvent pas être instantanés et, d'autre part, l'ordre de grandeur de la variation de la contrainte avec la température oblige à effectuer des sauts de température relativement faibles (de 10 à 20 degrés), ce qui entraine une imprécision assez grande sur la détermination de l'enthalpie.

II-6. CONCLUSION

En dehors de notre étude, de récentes publications [6] [8] [21-22] ont montré qu'il est nécessaire, dans certains cas, de tenir compte d'un terme d'entropie dans l'équation II-4 pour analyser rigoureusement les résultats expérimentaux. Nous avons repris l'étude faite par Schoeck [4] en utilisant l'idée que le terme d'entropie provient essentiellement de la variation des constantes élastiques avec la température et, avec des hypothèses moins restrictives, nous avons montré comment le terme d'entropie pouvait se déduire des résultats expérimentaux. De plus, nous avons décrit une méthode permettant de calculer l'énergie libre de Gibbs à partir des variations du volume d'activation avec la contrainte.

L'intérêt d'une analyse aussi détaillée de la théorie de l'activation thermique réside dans la possibilité de connaître, avec une bonne précision, le comportement de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la contrainte appliquée, ce qui permet ensuite de comparer ces résultats avec ceux de différents modèles et d'en déduire les mécanismes de déformation et la nature des obstacles localisés. Dans cette optique, il est préférable de connaître les grandeurs telles $\Delta\Gamma$, τ_o et τ_μ qui ne dépendent pas explicitement de la température et correspondent donc aux quantités calculées à partir des modèles.

BIBLIOGRAPHIE *(CHAPITRE II)*

[1] N.F. MOTT, Phil. Mag. 44, 742 (1953).

[2] Z.S. BASINSKI, Phil. Mag. 4, 393 (1958).

[3] J.E. DORN, Energetics in Metallurgical Phenomena, Vol.I, 241, Gordon and Breach (1965).

[4] G. SCHOECK, Phys. Stat. Sol. 8, 499 (1965).

[5] G.B. GIBBS, Phil. Mag. 16, 97 (1967).

[6] A.G. EVANS et R.D. RAWLINGS, Phys. Stat. Sol. 34, 9 (1969).

[7] G.B. GIBBS, Mater. Sci. Eng. 4, 313 (1969).

[8] J.P. HIRTH et W.D. NIX, Phys. Stat. Sol. 35, 177 (1969).

[9] A.H. COTTRELL, Dislocations and Plastic Flow in Crystals, p.18, Oxford (1953).

[10] J.D. ESCHELBY, Proc. Roy. Soc. A 62, 307 (1949).

[11] J. FRIEDEL, Dislocations, p.66, Pergamon Press (1964).

[12] W. FRANK, Phys. Stat. Sol. 26, 197 (1968).

[13] J. FRIEDEL, Dislocations, p.34, Pergamon Press (1964).

[14] J.J. JONAS, Communication privée, à paraître dans Phil. Mag.

[15] H.B. HUNTINGTON, Solid St. Phys. 7, 213 (1958).

[16] A.V. GRANATO et autres, J. Appl. Phys. 35, 2.732 (1964).

[17] G.B. GIBBS, Phys. Stat. Sol. 10, 507 (1965).

[18] A.J.E. FOREMAN, Acta Met. 3, 322 (1955).

[19] C.V. BRISCOE et C.F. SQUIRE, Phys. Rev. 106, 1.175 (1957).

[20] M. CAGNON, Phil. Mag. 24, 1.465 (1971).

[21] M.J. LUTON et J.J. JONAS, Can. Met. Quart. 11, 79 (1972).

[22] J.J. JONAS, M.J. LUTON et T. SUREK, Met. Trans. (in press).

CHAPITRE III

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1. LA PREPARATION des ECHANTILLONS

a) Les échantillons irradiés

Le choix et le mode de préparation de ces échantillons ont été guidés par le double souci d'éliminer le mieux possible toutes les causes de durcissement autres que celles dues à l'irradiation et d'effectuer les traitements sur une série d'échantillons ayant des caractéristiques identiques.

Nous avons donc utilisé un bloc de fluorure de lithium fabriqué par Harshaw Chemical Company en 1967: ce bloc présentait à la fois une bonne qualité cristallographique (absence de sous-joints) et une très faible teneur en impuretés divalentes: la concentration atomique en ions Mg^{++} y était inférieure à 3.10^{-6} ; cette valeur, fournie par une analyse de la Cie Harshaw, a été confirmée par des mesures de la conductivité ionique selon la méthode de P. Bergé[1].

Ce bloc a subi une première irradiation aux rayons γ à une dose d'environ 4.10^6r. pour rendre son clivage plus aisé[2]. Les échantillons pour les essais mécaniques ont alors été préparés par clivage suivant les plans cristallographiques (100), sous forme de parallélépipède d'environ $10x2x2,5mm^3$. Un soin particulier a été apporté au clivage pour éviter les amorces de rupture suivant les plans (110) qui apparaissent parfois au point où le clivage débute. D'autres échantillons de quelques dizièmes de mm d'épaisseur sur une surface de $1cm^2$ ont également été préparés pour les mesures optiques.

L'ensemble de ces échantillons a ensuite été recuit à 650°C et refroidi lentement dans le four à une vitesse de 5 degrés par heure : ce traitement a pour but d'éviter tout effet de trempe sur les propriétés mécaniques. Ce recuit entraine une guérison complète des défauts créés par la première irradiation , aussi bien vis-à-vis de l'absorption optique (sensible aux centres F) que vis-à-vis des propriétés mécaniques[3].

Les échantillons ont ensuite été irradiés de nouveau aux rayons γ à l'aide de la source de Co^{60} du laboratoire de Chimie Physique d'Orsay. Ces irradiations ont été faites à diverses doses et à deux températures différentes : 77 K (irradiation dans un bain d'azote liquide) et 295 K.

Le choix d'une irradiation aux rayons γ a été fait pour les raisons suivantes:

. Cette irradiation ne déplace que les ions du réseau fluor[4].

. L'irradiation est homogène dans toute l'épaisseur des échantillons, à condition de ne pas placer ceux-ci trop près de la source, auquel cas la décroissance de la dose avec la distance ne serait plus négligeable sur l'épaisseur des échantillons.

. Il n'y a pas d'échauffement des échantillons pendant l'irradiation et les températures indiquées plus haut ont été respectées pour tous les échantillons.

L'irradiation fait apparaître des centres colorés à électrons: centre F, formé d'une lacune d'ion halogène ayant capté un électron, et centre M formé de l'association de deux centres F. Pour les doses relativement faibles que nous avons utilisées, les centres plus complexes, composés de trois centres F ou plus, n'apparaissent pas.

La détermination du nombre de centres F et M créés au cours de cette seconde irradiation a été effectuée sur les échantillons minces, irradiés en même temps que les échantillons mécaniques; la mesure de l'absorption optique a été faite à l'aide d'un spectromètre CARY 14, et le nombre de centres calculé en utilisant la formule de SMAKULA[5].

L'ensemble des conditions d'irradiation pour ces échantillons est résumé dans le tableau I.

Les échantillons I, J, K, L et M d'une part, et N, O, P et Q d'autre part, diffèrent par les conditions de conservation entre le moment de l'irradiation et le moment des essais mécaniques; certains d'entre eux ont été conservés à température ambiante et d'autres à la température de l'azote liquide.

En ce qui concerne les échantillons N, O, P et Q, irradiés à 295 K, aucune différence n'a pu être notée entre les échantillons conservés à 77 K et ceux conservés à température ambiante (pendant des temps variant de quelques minutes à 2 ans), ni sur le nombre de centres colorés, ni sur les résultats des essais mécaniques. Ces résultats démontrent que les défauts créés par l'irradiation à 295 K restent stables à cette température.

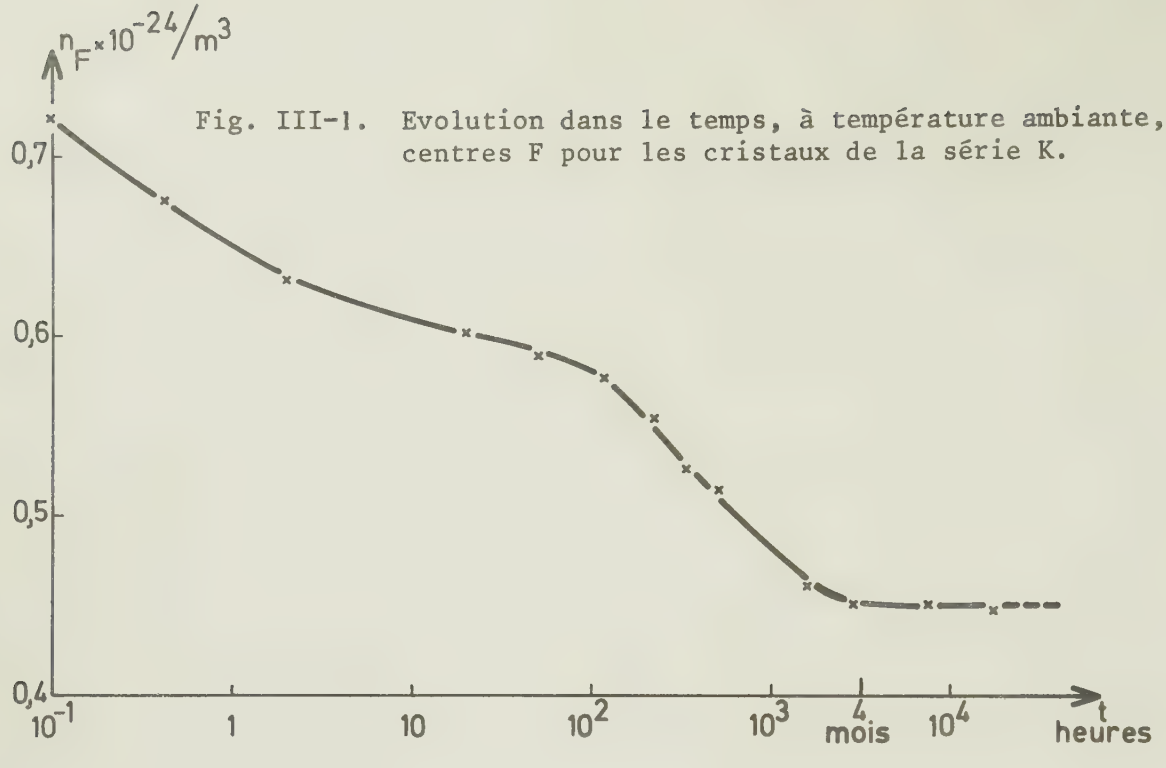


Fig. III-1. Evolution dans le temps, à température ambiante, du nombre de centres F pour les cristaux de la série K.

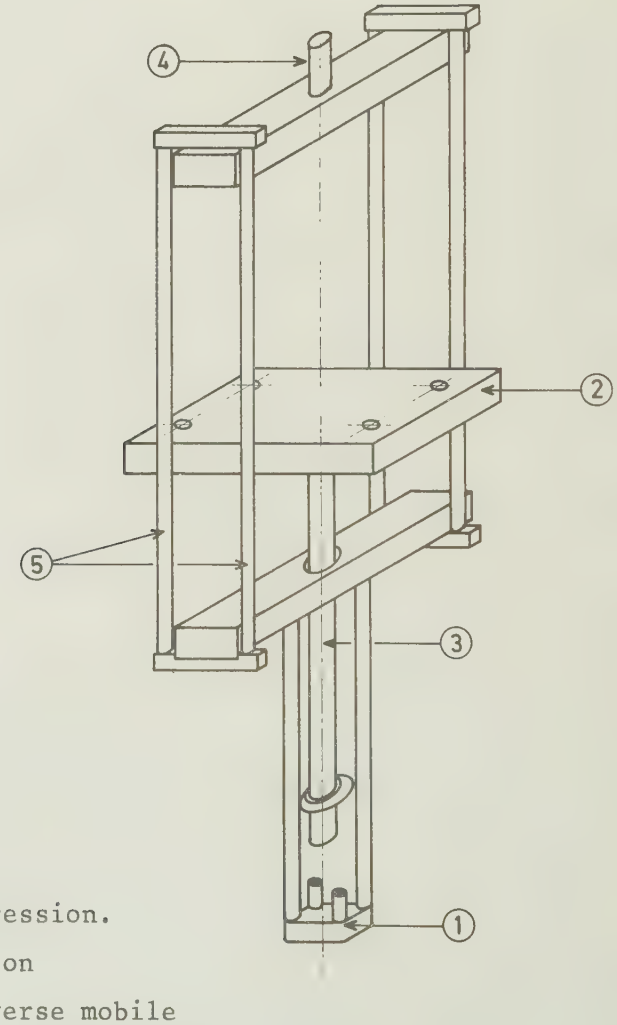


Fig. III-2. Schéma du système de compression.

1. Support de l'échantillon
2. Plaque fixée à la traverse mobile
3. Cylindre se déplaçant avec la traverse mobile
4. Pièce fixée à la cellule de mesure des forces
5. Tiges transmettant les forces, à l'extérieur de la traverse mobile.

Par contre, les échantillons irradiés à 77 K se répartissent en deux groupes :

- les cristaux I ont été conservés à la température de l'azote liquide jusqu'au moment des essais. Le nombre de centres F indiqué dans le tableau I correspond à des échantillons qui n'ont pas été réchauffés entre l'irradiation et la mesure d'absorption optique.

- les cristaux J, K, L et M ont été conservés à la température ambiante pendant des temps variables allant jusqu'à 2 ans: ces cristaux évoluent pendant environ 4 mois puis les défauts restent stables. Ceci est illustré par l'évolution du nombre de centres F d'un échantillon de la série K en fonction du temps passé à la température ambiante (Fig.III-1). Les valeurs de la contrainte et du volume d'activation évoluent également pendant cette période et les résultats que nous donnerons dans le Chapitre IV correspondront à des échantillons ayant séjourné au moins 4 mois à température ambiante: les résultats des essais mécaniques n'évoluent alors plus avec le temps.

- TABLEAU I -

Nomenclature	*Nombre d'échantillons*	*Température irradiation*	*Dose*	n_{F/m^3}	n_{M/m^3}	n_F+2n_M
I	12	77 K	$2,3 10^7$ r.	$1,12.10^{24}$	0	$1,12.10^{24}$
J K L M	40	77 K	$2,3 10^7$ r.	$0,45.10^{24}$	0	$0,45.10^{24}$
N O P Q	40	ambiante	$1,18.10^7$ r.	$1,45.10^{24}$	$0,25.10^{24}$	$1,70.10^{24}$
S	12	ambiante	4.10^6 r.	$0,37.10^{24}$	$0,03.10^{24}$	$0,40.10^{24}$
T	24	ambiante	2.10^7 r.	$1,87.10^{24}$	$0,38.10^{24}$	$2,25.10^{24}$
H	31		non irradiés	0	0	0
H'	14	ambiante	2.10^7 r. puis recuits	0	0	0

b) Les échantillons dopés

Nous donnerons dans le Chapitre VI des résultats concernant des échantillons impurs : les uns contiennent des concentrations variables d'ions Mg^{++} et ont été fabriqués dans le laboratoire de M. Bergé par Madame Adam-Benveniste[6] ; la concentration en impuretés a été déterminée par la mesure de la conductivité ionique. D'autres échantillons, fournis par la Compagnie Harshaw en 1968, paraissaient très purs à partir des mesures de conductivité, mais présentaient un durcissement anormal en comparaison des échantillons de l'année précédente: des mesures d'absorption dans l'infrarouge ont mis en évidence une raie d'absorption à $\lambda = 2{,}83$ µm., due à la présence d'ions OH^- [7]*. La détermination du nombre de ces impuretés a été faite à partir de la courbe d'absorption d'échantillons trempés depuis 400°C, c'est à dire dans l'état le plus dispersé : nous avons utilisé la formule de SMAKULA avec une force d'oscillateur égale à 1.10^{-3} [8] ; étant donné l'imprécision sur cette force d'oscillateur qui a été mesurée pour de nombreux halogénures alcalins, mais pas pour le LiF, le nombre d'impuretés n'est connu qu'à un facteur 3 près. Dans ces conditions, nous avons trouvé que $n_{OH} \sim 0{,}15.10^{24}/m^3$. Les propriétés mécaniques de ces cristaux désignés par la lettre U seront décrites également dans le Chapitre VI.

III-2. LES MESURES MECANIQUES CONVENTIONNELLES

Les essais mécaniques ont été effectués par compression suivant un axe [100] sur une machine de traction INSTRON, de type T T C M L. Outre le fait que la fragilité des cristaux de LiF rend les essais de traction très difficiles à mettre en oeuvre, il est avantageux d'opérer par compression, car la bonne qualité des clivages assure un excellent parallélisme des faces inférieure et supérieure des échantillons. Ce parallélisme est essentiel pour que l'axe de compression ne change pas au cours de la déformation.

De façon plus précise, la géométrie des systèmes de glissement, décrite au Chapitre I, est telle que les faces inférieure et supérieure de l'échantillon ne bougent pas durant la déformation et le profil de l'éprouvette tend, pour les fortes déformations, vers la forme d'un barillet, comme l'a montré Poirier[9] au sujet d'essais de fluage sur Na-Cℓ.

Nous avons vérifié que, lorsqu'un flambage de l'éprouvette apparaît, il s'accentue rapidement et la contrainte décroît alors lorsqu'on augmente la

---

* et correspondant à la vibration linéaire de l'ion moléculaire OH^-

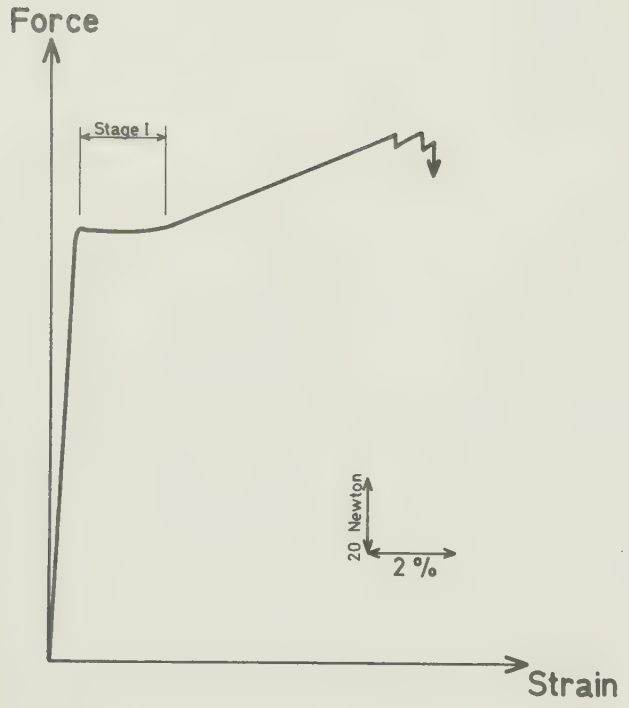


Fig. III-3. Reproduction d'une courbe force-déformation pour un cristal de la série K, à la température ambiante.

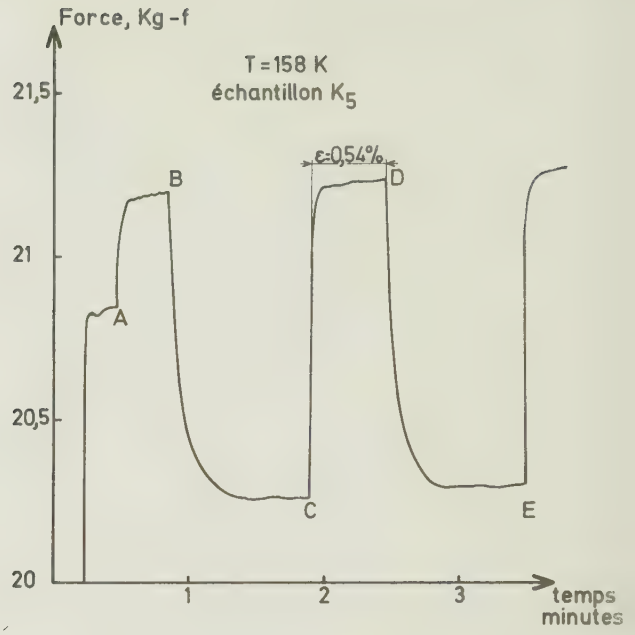


Fig. III-4. Reproduction de l'enregistrement d'un essai avec sauts de vitesse: La montée en charge est faite avec une vitesse de la traverse mobile égale à 50 µm/min. La vitesse est portée à 100 µm/mi aux points A,C,E et à 10 µm/min. aux points B et D.

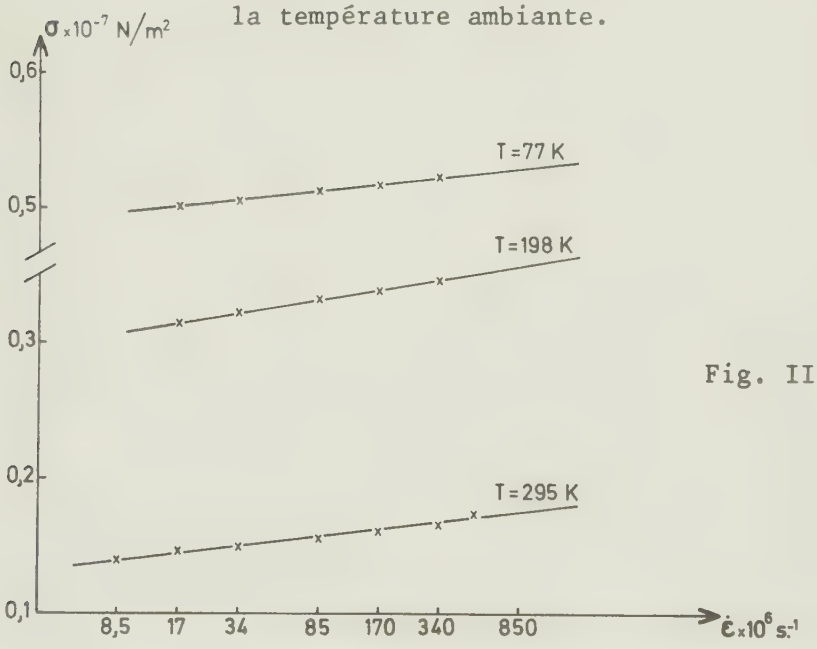


Fig. III-5. Variation de la contrainte d'écoulement avec la vitesse de déformation à différentes températures (cristaux H).

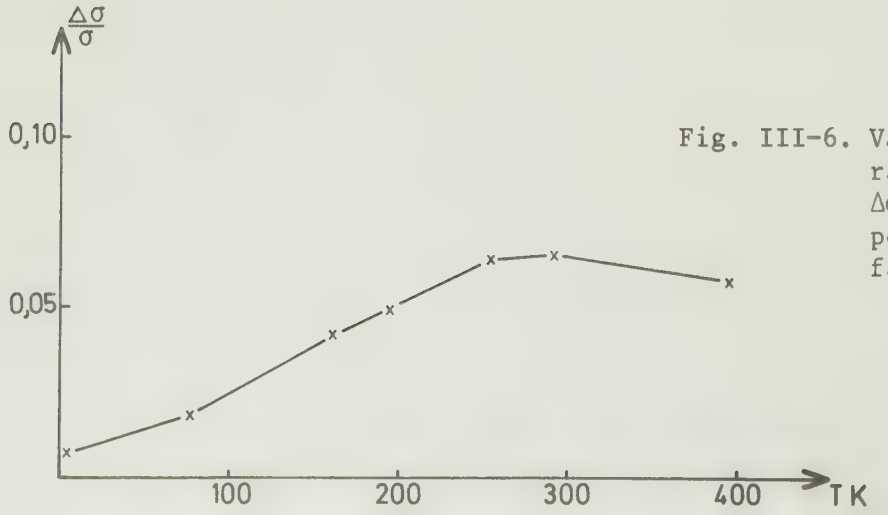


Fig. III-6. Variation avec la température du rapport $\Delta\sigma/\sigma$ pour les cristaux S: $\Delta\sigma$ est la variation de contrainte pour un saut de vitesse d'un facteur 10.

déformation, le facteur de Schmidt variant avec le taux de déformation. Les essais où un début de flambage apparaissait ont été rejetés et nous n'avons conservé que les résultats des essais pour lesquels l'échantillon prenait la forme d'un barillet; dans ce cas, le facteur de Schmidt est exactement égal à 0,5.

Les essais de compression ont été effectués à l'aide d'un montage inversé (Fig.III-2) en utilisant les cellules de contraintes adaptées aux mesures de traction: un montage de ce type permet de maintenir l'échantillon dans un bain réfrigérant ou dans un four pendant la déformation.

Les courbes force-allongement obtenues (Fig.III-3) sont tout-à-fait semblables à celles que Gilman et Johnston[10] ont publiées: on y distingue un stade I de glissement facile durant lequel la contrainte reste sensiblement constante et qui s'étend jusqu'à une déformation d'environ 2%; ce stade est suivi d'un durcissement pratiquement linéaire.

Tous les résultats qui sont présentés dans les chapitres suivants proviennent de mesures effectuées dans le domaine de glissement facile où il est raisonnable de penser que la structure du cristal (essentiellement le nombre de dislocations mobiles dans les bandes de glissement) ne change pas; on constate en effet que, dans ce domaine, il n'apparaît pas de croisement de bandes de glissement, mais seulement un élargissement des bandes créées dès la limite élastique; de plus, le volume d'activation reste constant au cours du stade I, alors qu'il décroît légèrement dans le domaine de durcissement.

Ces essais ont été effectués à différentes températures entre 4 et 400 K. Le contrôle de la température a été fait de différentes façons suivant sa valeur :

- de 195 à 300 K, le montage de compression était plongé dans un bain d'alcool méthylique, lui-même refroidi par différents mélanges (eau et glace, sel et glace, neige carbonique et acétone).
- à 154 K, nous avons utilisé le point de congélation du bromure d'éthyle et à 77 K le point d'ébullition de l'azote liquide.
- pour les mesures à 4 K et comprises entre 4 et 200 K, nous avons employé un cryostat à hélium liquide, construit par la Société ALCATEL sur des plans de Kubin[11], et pour lequel nous avons construit un montage de compression adapté à nos échantillons. Les températures intermédiaires, entre les points fixes, ont été obtenues en faisant circuler de l'hélium ou de l'azote gazeux provenant d'un réservoir du gaz liquéfié; la température est alors régulée par le débit gazeux et par une résistance chauffante placée dans la canne de transfert.

- enfin, les températures supérieures à la température ambiante ont été obtenues en plaçant le montage de compression dans un four ADAMEL monté verticalement sur le chassis de la machine.

L'ensemble de ces techniques nous a permis d'obtenir des températures fixes à $\mp$ 1 Kelvin, pendant des temps de l'ordre de l'heure largement suffisants pour les essais que nous avons réalisés.

Le seul inconvénient est la durée nécessaire pour que l'ensemble du montage atteigne sa température d'équilibre; durant cette période, les différentes parties de l'appareillage ont des dilatations différentes, ce qui interdit de procéder à l'essai mécanique. En protégeant les parties non immergées par un manchon isolant, nous avons réduit ce temps à une valeur de l'ordre de 30 minutes.

L'usage des différents liquides cités n'a pas apporté de perturbations aux valeurs mesurées; ceci n'est pas évident car il est connu que les propriétés mécaniques des halogénures alcalins sont sensibles à l'environnement: Westwood[12] a montré que certaines solutions pouvaient créer des attaques chimiques locales aux points d'émergence des dislocations-vis, ce qui entraine un blocage de ces dislocations et donc un accroissement de la constante d'écoulement. Nous avons vérifié que l'alcool méthylique et le bromure d'éthyle n'avaient pas d'influence sur les propriétés mécaniques en faisant des essais aux mêmes températures en phase gazeuse (refroidissement par de l'azote).

Toutefois, nous avons évité d'effectuer des essais dans l'eau car, quoique le LiF ne soit pas hygroscopique, une dissolution en surface est possible, et peut même devenir importante si l'eau contient certaines impuretés (ions Fe^{+++} en particulier[13]).

III-3. LE VOLUME D'ACTIVATION

Le volume d'activation est la grandeur obtenue le plus aisément par des mesures différentielles; c'est aussi celle que l'on détermine avec la meilleure précision. La machine utilisée est en effet tout à fait appropriée pour ce type de mesures : le principal avantage de cette machine est la totale indépendance entre la force appliquée et le mouvement de la traverse mobile; la force exercée sur l'échantillon est mesurée à l'aide de jauges de contraintes placées dans une cellule à l'une des extrémités du montage de compression; la vitesse de déplacement de la traverse mobile est réglée par deux vis sans fin, actionnées par un moteur, lui-même contrôlé par un servo-moteur qui ne fournit aucun travail. Ce

mécanisme permet d'obtenir des vitesses de déformation bien constantes, même aux très faibles vitesses, et d'effectuer rapidement des changements de vitesse dans un rapport donné.

Les vitesses que nous avons utilisées étant comprises entre 5 µm/min. et 500 µm/min., soit, pour des échantillons d'environ 1 cm de long, des vitesses de déformation comprises entre $10^{-5} s.^{-1}$ et $10^{-3} s.^{-1}$.

La première méthode pour mesurer le volume d'activation est donc, au cours d'un essai à température fixe, de faire des *sauts de vitesse de déformation* et de mesurer la variation consécutive de la contrainte d'écoulement; la figure III-4 représente l'enregistrement de cette mesure pour un échantillon de la série K. Le volume d'activation est calculé par la relation :

$$V = kT \frac{\text{Ln } \frac{v_1}{v_2}}{\sigma_1 - \sigma_2} \qquad \text{(III-1)}$$

dérivée de la relation II-14 et où v_1, v_2, σ_1 et σ_2 sont les vitesses de la traverse et les contraintes avant et après le saut. Dans l'exemple de la figure III-4, on trouve :

$$\sigma_1 - \sigma_2 = 11{,}1.10^5 \text{ N/m}^2 \text{ pour } \frac{v_1}{v_2} = 10$$

d'où

$$V = 0{,}46.10^{-26} m^3 = 200\ b^3.$$

Nous avons constaté que ces mesures sont très reproductibles pour des échantillons étudiés dans les mêmes conditions et les courbes $V(\sigma)$ reproduites dans les chapitres suivants ne présentent qu'une faible dispersion. Nous avons aussi vérifié sur de nombreux échantillons et à différentes températures que le volume d'activation ne dépend ni de la valeur de la déformation (dans la limite où la déformation a lieu dans le stade I) ni de la vitesse de déformation dans le domaine exploré ($10^{-5} < \dot{\varepsilon} < 10^{-3} s.^{-1}$). Cette dernière observation est illustré par la figure III-5 où la variation de contrainte apparaît bien proportionnelle au logarithme de la vitesse de déformation.

Nous avons, en général, effectué cette mesure en utilisant des sauts de vitesse d'un facteur 10, la traverse mobile étant soumise successivement à des vitesses de 100 µm/min. et 10 µm/min. Les variations de contrainte, dans ces conditions, sont aisément mesurables, d'autant plus qu'il est possible de changer l'échelle de lecture des forces sur l'enregistreur pour agrandir le domaine à mesurer. La figure III-6 donne un exemple des valeurs de $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ pour un saut $\frac{\dot{\varepsilon}_1}{\dot{\varepsilon}_2} = 10$ à

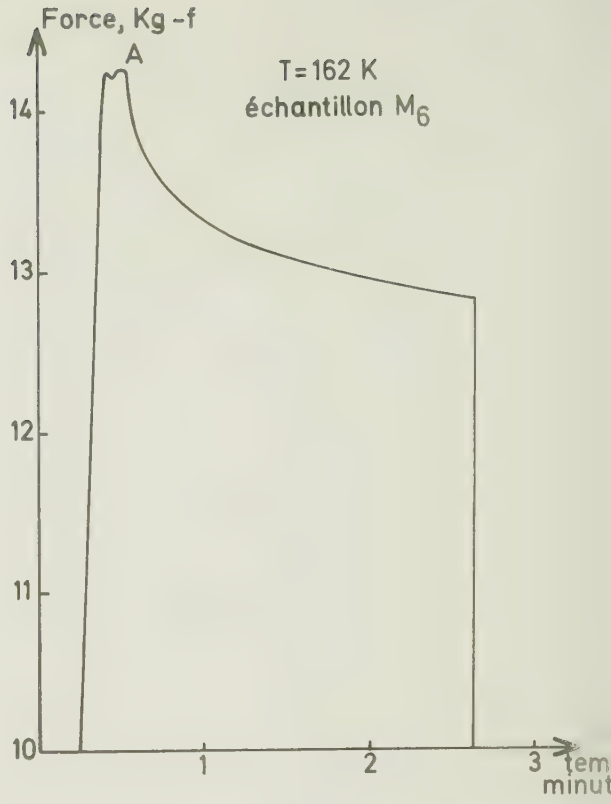


Fig. III-7. Reproduction de l'enregistrement d'un essai de relaxation mécanique: la montée en charge est faite avec une vitesse de la traverse mobile égale à 50 µm/min. La vitesse de la traverse est annulée au point 'A'.

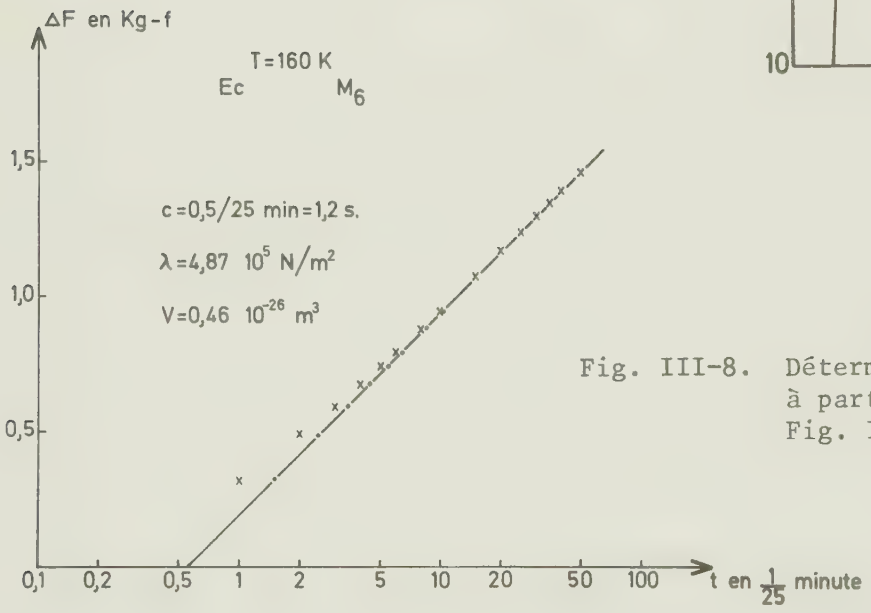


Fig. III-8. Détermination du volume d'activation à partir de l'enregistrement de la Fig. III-7.

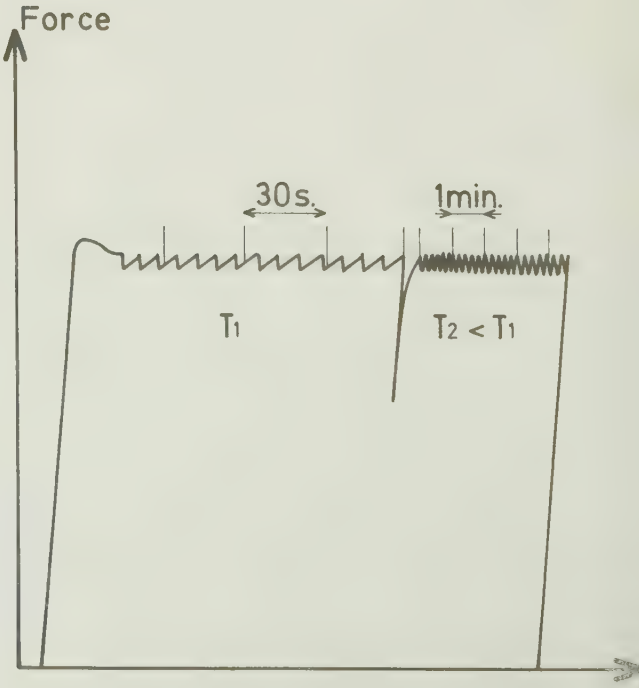


Fig. III-9. Schéma d'un essai de fluage pour deux températures voisines ($T_1 - T_2 = 10$ K).

différentes températures pour la série d'échantillons S.

Toutefois, malgré sa commodité, cette technique de détermination du volume d'activation présente l'inconvénient de ne pas permettre de nombreuses mesures dans le domaine restreint de déformation limité par le stade I, en raison de l'addition des déformations successives à la vitesse la plus élevée.

Nous avons donc utilisé une seconde méthode dite de *relaxation mécanique*.

Le principe de cette technique a été exposée par GUIU et PRATT[14] : au cours d'un essai de déformation à vitesse imposée constante, la déformation totale est brusquement arrêtée. Sous la contrainte appliquée à cet instant, l'échantillon continue à se déformer par fluage: la déformation plastique se poursuit et, comme la longueur totale de l'échantillon est maintenue constante, ceci entraine une relaxation de la déformation élastique; la contrainte diminue alors et on obtient un enregistrement force-temps du type de celui qui est reproduit sur la figure III-7.

Pour préciser l'analyse de ce type d'essai, nous séparons la déformation et la vitesse de déformation en deux parties :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_p + \dot{\varepsilon}_e \qquad \text{(III-2)}$$

où $\dot{\varepsilon}_p$ est la déformation plastique de l'éprouvette et $\dot{\varepsilon}_e$ est la déformation élastique de l'éprouvette et de l'ensemble des parties élastiques du montage de compression. En ce qui concerne nos expériences, le module d'Young du LiF étant élevé, la machine utilisé ne peut pas être considérée comme très dure et la majeure partie de $\dot{\varepsilon}_e$ provient des déformations élastiques de la cellule de mesure des contraintes et du dispositif de déformation. Il est donc nécessaire de définir un coefficient d'élasticité tenant compte de ces divers facteurs :

$$\dot{\varepsilon}_e = M\,\dot{\sigma} \qquad \text{(III-3)}$$

La vitesse de déformation totale $\dot{\varepsilon}$ étant nulle :

$$\dot{\varepsilon}_p = -M\,\dot{\sigma} \qquad \text{(III-4)}$$

D'autre part, le volume d'activation, tel qu'il a été défini dans le chapitre II, ne dépend que de la variation de la vitesse de déformation plastique

et peut s'écrire :

$$V = kT\left(\frac{\partial \text{ Log } \dot{\varepsilon}_p}{\partial \sigma}\right)_T \qquad \text{(III-5)}$$

Ces deux dernières relations permettent d'écrire, pour un essai effectué à T fixe :

$$\frac{d \text{ Log } (-\dot{\sigma})}{d\sigma} = \frac{V}{kT} \qquad \text{(III-6)}$$

En intégrant deux fois cette équation et en tenant compte des conditions initiales, à savoir :

pour $t = o$ $\quad \dot{\varepsilon}_p = \dot{\varepsilon}_1$ $\quad$ vitesse de déformation jusqu'au point A

$\sigma = \sigma_o$ $\quad$ contrainte au point A ,

on obtient successivement :

$$\dot{\sigma} = -\frac{M}{\dot{\varepsilon}_1} \, e^{\frac{V}{kT}(\sigma_o - \sigma)}$$

et $$t = \frac{M}{\dot{\varepsilon}_1} \frac{kT}{V} \left[e^{-\frac{V}{kT}(\sigma_o - \sigma)} - 1 \right]$$

soit $$\sigma - \sigma_o = \lambda \text{ Log } \frac{t + c}{c} \qquad \text{(III-7)}$$

avec $$\begin{cases} \lambda = \dfrac{kT}{V} \\ \\ c = \dfrac{M}{\dot{\varepsilon}_1} \dfrac{kT}{V} \end{cases}$$

L'analyse de la courbe enregistrée doit donc se faire en reportant les variations de contrainte $\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma$ en fonction de $\text{Log } (t + c)$.

Mais la constante de temps c étant inconnue, on reporte $\Delta\sigma$ en fonction de $\text{Log } t$. La courbe obtenue à partir de l'enregistrement de la Fig.III-7 est représentée sur la Fig.III-8 : on transforme chaque point expérimental en ajoutant une valeur constante au temps t ; la valeur de c trouvée est correcte lorsque la courbe transformée est une droite passant par le point $\Delta\sigma = o$ et $\text{Log } t = \text{Log } c$. Le volume d'activation se déduit alors de la pente de la droite obtenue.

On vérifie sur l'exemple donné que le volume d'activation déduit d'un essai de relaxation est identique à celui qui a été obtenu par sauts de vitesse (les 2 échantillons K_5 et M_6 ont subit la même irradiation et les 2 essais ont été faits à 158 et 160 K).

Cependant l'essai de relaxation est plus riche en renseignements puisqu'il consiste à faire varier de façon continue la vitesse de déformation depuis la vitesse initiale jusqu'à une vitesse très faible; en particulier la vérification de la loi représentée par la relation (III-7) est une preuve de la validité de la définition du volume d'activation pour une large gamme de vitesses de déformation.

Mais l'avantage essentiel de ce type d'essai est qu'il n'entraîne qu'une très faible déformation totale et qu'il peut donc être répété de nombreuses fois sur le même échantillon, ce qui permet par exemple de faire plusieurs mesures de la contrainte d'écoulement et du volume d'activation à différentes températures sur le même échantillon. La seule difficulté technique de cet essai est qu'il exige une très bonne stabilisation de la température sur l'ensemble du montage, car une dilatation différente des diverses parties de l'appareillage entraînerait une dérive de la contrainte dans le temps qui s'ajouterait à la courbe enregistrée.

Remarques :

a) Il y a également relaxation mécanique au cours d'un essai avec saut de vitesse; ceci est visible sur la Fig.III-7 et correspond à l'arrondi des courbes lorsque le saut de vitesse se fait vers une vitesse inférieure. Pendant cette période les vitesses $\dot{\varepsilon}_p$ et $\dot{\varepsilon}_e$ varient de façon continue, mais la mesure de $\Delta\sigma$ n'est faite que lorsque la contrainte redevient constante : $\dot{\varepsilon}_e$ est alors nulle et $\dot{\varepsilon}_p$ est égale à la nouvelle vitesse imposée.

b) Les valeurs obtenues à partir de la figure III-8 permettent de déterminer le coefficient d'élasticité global échantillon + machine, avec :

$$\dot{\varepsilon}_1 = 10^{-5}\,s.^{-1} \qquad c = 1{,}2\ s.$$

et $\lambda = 4{,}87.10^{5}\ N/m^2$

On trouve $M = 2{,}5.10^{-10}\ m^2/N$

soit $\frac{1}{M} = 0{,}4.10^{10}\ N/m^2$, nettement plus faible que le module d'Young du LiF, dont la valeur est d'environ $9.10^{10}\ N/m^2$ {15}.

III.4 - L'ENTHALPIE D'ACTIVATION

La mesure directe de l'enthalpie d'activation est plus difficile et moins précise que celle du volume d'activation ; c'est pourquoi nous nous sommes efforcés dans le Chapitre II de préciser les méthodes permettant de déterminer l'énergie libre de Gibbs ou l'enthalpie à partir des seules mesures du volume d'activation et de la variation de la contrainte avec la température. L'une de ces méthodes consiste à calculer l'enthalpie par la relation II-23, connaissant V et $(\frac{\partial \sigma}{\partial T})_{\dot{\varepsilon}}$ au voisinage d'une température T donnée; les essais de relaxation sont particulièrement adaptés à cette détermination puisqu'ils permettent d'effectuer plusieurs mesures à différentes températures sur le même échantillon; les sauts de température réalisés ont été de 15 à 30 degrés.

La seconde méthode ne demande que la connaissance du volume d'activation pour chaque contrainte dans tout le domaine de température exploré (de 0 à 400 K) et consiste à calculer l'énergie libre par l'intégration de la formule II-28.

Nous avons essentiellement utilisé ces deux méthodes. Toutefois, afin d'obtenir une vérification expérimentale des formules présentées dans le Chapitre II, nous avons aussi fait quelques mesures directes de l'enthalpie d'activation en utilisant la relation II-22 :

$$\Delta H = kT^2 \left(\frac{\partial \text{ Log } \dot{\varepsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma}$$

L'essai correspondant consiste à laisser l'échantillon se déformer par fluage sous une contrainte fixe σ , en mesurant la vitesse de déformation obtenue, puis, après un changement de température, à reprendre le fluage sous la même contrainte, en mesurant la nouvelle vitesse de déformation. En pratique, on réalise ces conditions en imposant une déformation entre deux valeurs très voisines de la contrainte, l'échantillon étant soumis successivement à des périodes de fluage durant lesquelles la traverse est arrêtée et la contrainte décroît, et à des périodes de déformation durant lesquelles la contrainte remonte à sa valeur supérieure (Fig. III-9). Le papier d'enregistrement ne se déroule que pendant les périodes de déplacement de la traverse, proportionnellement à la déformation totale de l'échantillon et les vitesses sont obtenues en pointant sur la courbe toutes les 30 secondes ou 1 minute.

La difficulté d'un tel essai provient de la variation très importante de la vitesse de déformation avec la température, ce qui interdit de faire des

sauts de température supérieurs à 10 degrés; au dessus de cette valeur, il devient impossible de mesurer la vitesse après le changement de température. La précision de la mesure n'est donc pas très bonne du fait de l'imprécision relative sur l'écart de température.

Nous avons cependant effectué quelques mesures de ce type et nous verrons au Chapitre IV qu'elles sont en bon accord avec les autres déterminations de l'enthalpie.

BIBLIOGRAPHIE *(CHAPITRE III)*

{1} P. BERGE, Thèse, Paris (1961).

{2} J.S. NADEAU, J. Appl. Phys. 33, 3480 (1962).

{3} M. CAGNON, 10^{e} Colloque de Métallurgie, p.79, Saclay (1967).

{4} J.H. SCHULMAN et W.D. COMPTON, Color Centers in Solids, Pergamon Press (1962).

{5} A. SMAKULA, Z. Phys. 59, 603 (1930).

{6} M. BENVENISTE, Thèse 3^{e} cycle, Paris (1963).

{7} T.G. STOEBE, J. Phys. Chem. Sol. 28, 1375 (1967).

{8} B. WEDDING et M. KLEIN, Phys. Rev. 177, 1274 (1969).

{9} J.P. POIRIER, Thèse Orsay (1971).

{10} J.J. GILMAN et W.G. JOHNSTON, Sol. Stat. Phys. 13, 147 (1962).

{11} L.P. KUBIN, Thèse Orsay (1971).

{12} A.R.C. WESTWOOD, Phil. Mag. 7, 633 (1962).

{13} J.J. GILMAN et W.G. JOHNSTON, Solid State Physics, 13, 147 (1962).

{14} F. GUIU et P.L. PRATT, Phys. Stat. Sol. 6, 111 (1964).

{15} H.B. HUNTINGTON, Solid State Physics, 7, 213 (1958).

C H A P I T R E IV

LES CRISTAUX IRRADIES: RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous donnerons dans ce chapitre les résultats obtenus sur les cristaux irradiés aux rayons γ . Dans un premier paragraphe, nous montrerons comment nous avons appliqué la théorie présentée au chapitre II pour déterminer les grandeurs thermodynamiques liées à l'activation thermique : nous développerons le détail de cette détermination sur deux groupes de cristaux pour lesquels nous avons le plus de résultats et sur lesquels nous avons utilisé toutes les techniques décrites dans le chapitre III. Nous donnerons ensuite les résultats concernant les autres échantillons décrits au tableau I, page 31, en y ajoutant ceux d'une expérience de guérison partielle des défauts d'irradiation et ceux d'échantillons provenant d'un autre monocristal initial.

IV-1. DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Cet exposé sera fait en utilisant les résultats obtenus sur deux groupes de cristaux :

. Les cristaux des séries J,K,L,M, irradiés à la température de l'azote liquide et conservés à la température ambiante pendant des durées variables, mais toujours supérieures à 4 mois; dans ces conditions, les 4 séries d'échantillons présentent les mêmes caractéristiques (voir Chapitre III) et nous les désignerons par la lettre 'J'.

. Les cristaux des séries O,P,N,Q, irradiés à la température ambiante et stables à cette température. Ces séries ne présentent aucune différences de comportement entre elles; nous les désignerons par la seule lettre 'O'.

La figure IV-1 représente les valeurs de la contrainte d'écoulement (contrainte de cisaillement réduite) en fonction de la température de l'essai, pour une vitesse de déformation voisine de $10^{-4}s.^{-1}$. Aux résultats des séries J et O, nous avons ajouté ceux de la série des échantillons non irradiés 'H', afin de mettre en évidence les effets de l'irradiation.

La première remarque que l'on peut faire sur ces courbes est la constatation du très fort durcissement causé par l'irradiation; ce phénomène est

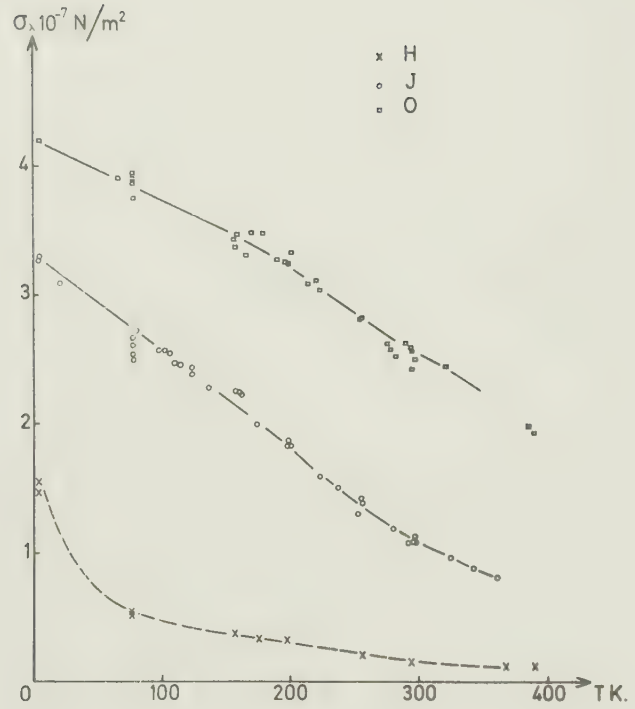


Fig.IV-1. Contrainte appliquée en fonction de la température : Cristaux H , J et O.

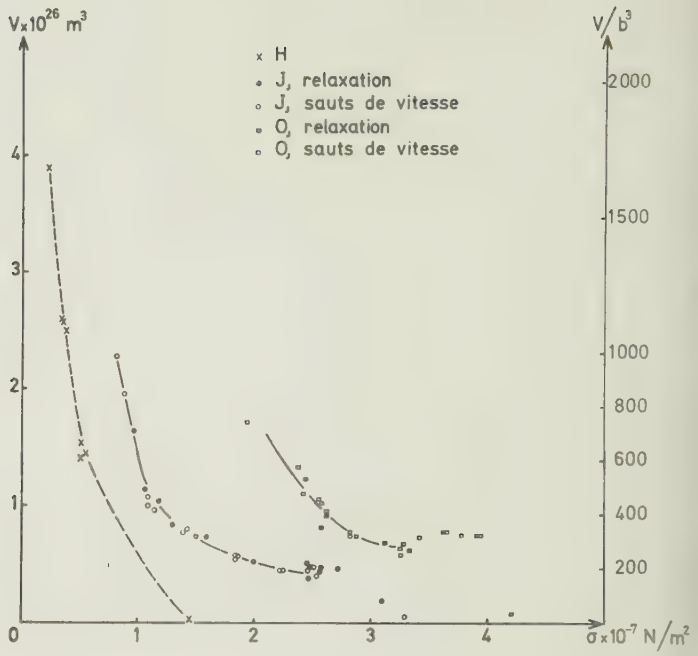


Fig.IV-2. Volume d'activation : Cristaux H , J et O.

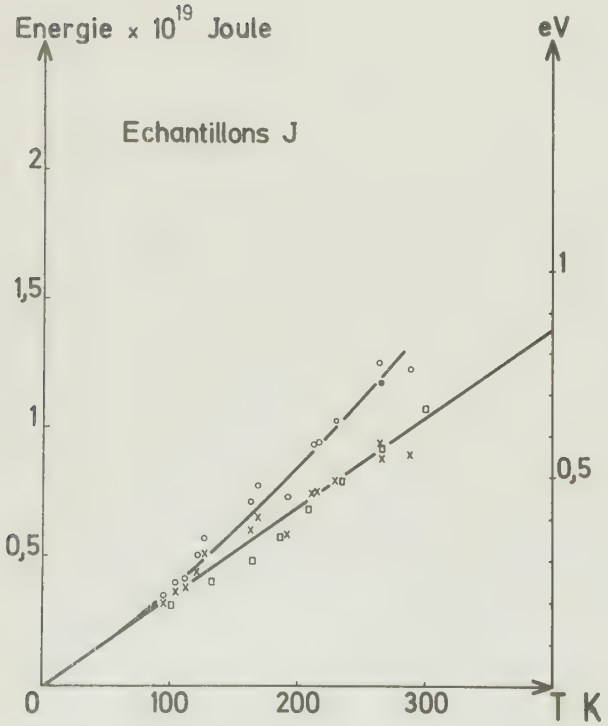


Fig.IV-3. Enthalpie et énergie libre en fonction de la température : cristaux J.

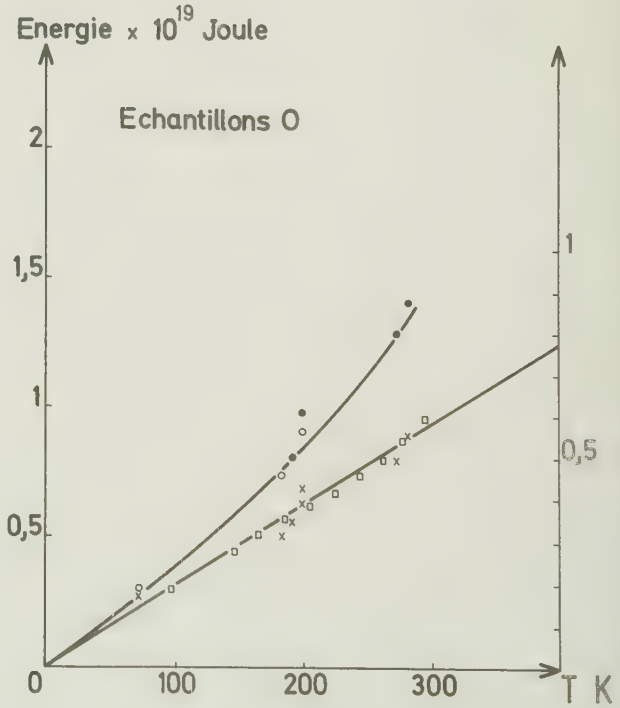


Fig.IV-4. Enthalpie et énergie libre en fonction de la température : cristaux O.

d'autant plus spectaculaire que la concentration atomique en défauts d'irradiation, mesurée par le nombre de centres colorés, est très faible (Tableau I). Cette concentration est égale respectivement à 7 et 36 p.p.m. pour les séries J et O, ce qui correspond à un très bon état de pureté pour d'autres corps, tels que les métaux par exemple. Le fluorure de lithium apparait donc comme un composé dont les propriétés mécaniques sont particulièrement sensibles aux défauts d'irradiation; pour ces deux séries d'échantillons, la contrainte à 300 K, comparée à celle des échantillons non irradiés, est multipliée par les facteurs 7,5 et 17, tandis que la contrainte à 4 K varie moins fortement (facteurs multiplicatifs égaux à 2,2 et 2,8). Nous reviendrons au Chapitre V sur l'interprétation de ces valeurs, mais elles suggèrent immédiatement que les défauts créés au cours de l'irradiation sont responsables du durcissement et que les mécanismes contrôlant le mouvement des dislocations doivent être recherchés dans l'interaction de ces défauts avec les dislocations mobiles.

La seconde remarque qu'il convient de faire est que la variation de la contrainte avec la température est presque linéaire dans le domaine exploré pour les cristaux irradiés : cela signifie que, si l'on néglige le terme d'entropie dans l'équation II-4, ΔG doit être une fonction linéaire de la contrainte, ce qui n'est possible que si le volume d'activation est constant.

En fait, la figure IV-2, représentant les valeurs du volume d'activation, pour les mêmes cristaux, en fonction de la contrainte appliquée, montre qu'il n'en est rien et que ce volume croît rapidement pour les faibles contraintes, c'est à dire à haute température.

Nous avons représenté de façon différente sur cette figure les résultats obtenus par des essais avec saut de vitesse ou par relaxation mécanique : les deux mesures donnent des résultats identiques, à la dispersion des valeurs près.

Nous avons appliqué les résultats théoriques présenté au Chapitre II pour déterminer l'énergie libre de Gibbs par deux méthodes et nous avons représenté les résultats sur les figures IV-3 et IV-4 :

. Dans la première méthode, nous avons déterminé l'enthalpie ΔH, soit par la relation II-23, en mesurant V par relaxation mécanique et $\frac{d\sigma}{d\tau}$ par des sauts de température sur le même échantillon, soit directement par des essais de fluage avec sauts de température (formule II-22). Les résultats de ces deux types de mesures sont différenciées sur les figures IV-3 et IV-4 par des cercles respectivement blancs et noirs. Les valeurs de ΔG ont ensuite été déduites de

celles de l'enthalpie par la relation II-21 et représentées par des croix sur les mêmes figures.

. Dans la seconde méthode, nous avons intégré graphiquement les courbes $V(\tau)$: pour chaque mesure de V, faite à une température donnée et donc à une contrainte σ correspondante, nous avons calculé la valeur de la variable τ par la relation II-24. L'intégration a été faite à l'aide de la courbe moyenne représentant les divers points obtenus. L'énergie libre ΔG est ensuite calculée par la relation II-28, pour chaque valeur de τ et donc pour chaque valeur correspondante de T, lue sur la courbe moyenne τ (T) . Les résultats de cette seconde méthode sont représentés sur les figures IV-3 et IV-4 par des carrés.

L'observation de ces deux figures permet d'avancer les conclusions suivantes :

a) Au dessus de 150 K, l'enthalpie n'est pas proportionnelle à la température et ne suit donc pas la loi II-5 prévue pour l'énergie libre de Gibbs. Ces deux grandeurs ne peuvent donc pas être confondues dans le cas des cristaux étudiés.

b) Par contre, dans la limite des indéterminations expérimentales, il existe un bon accord entre les valeurs de ΔG obtenues par les deux méthodes et ces valeurs apparaissent bien proportionnelles à la température avec un coefficien α voisin de 25, alors qu'il avait été évalué à 21 dans le Chapitre II (formule II-6). La théorie, dans laquelle nous n'avons tenu compte que des variations des constantes élastiques avec la température pour évaluer l'entropie, explique donc bien les résultats enregistrés et permet d'évaluer correctement l'énergie libre de Gibbs.

c) Les valeurs de l'entropie peuvent être déduites des résultats précédents en calculant

$$S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

La figure IV-5 représente la variation d'entropie pour les deux séries d'échantillons, en fonction de la température d'essai.

Quoique la variation relative du module de cisaillement soit assez faible, la variation d'entropie est ici importante et a pu être mise en évidence expérimentalement; ceci s'explique par la valeur particulièrement élevée du produit σV qui intervient dans l'expression de ΔS (équation II-20) : on observe en effet pour ces cristaux un volume d'activation de grande valeur (200 et 300 b^3) à basse température pour les fortes contraintes, et un volume croissant rapidement à haute température, tandis que la contrainte ne s'annule pas et même reste élevée (environ 1.10^7 et 2.10^7 N/m^2).

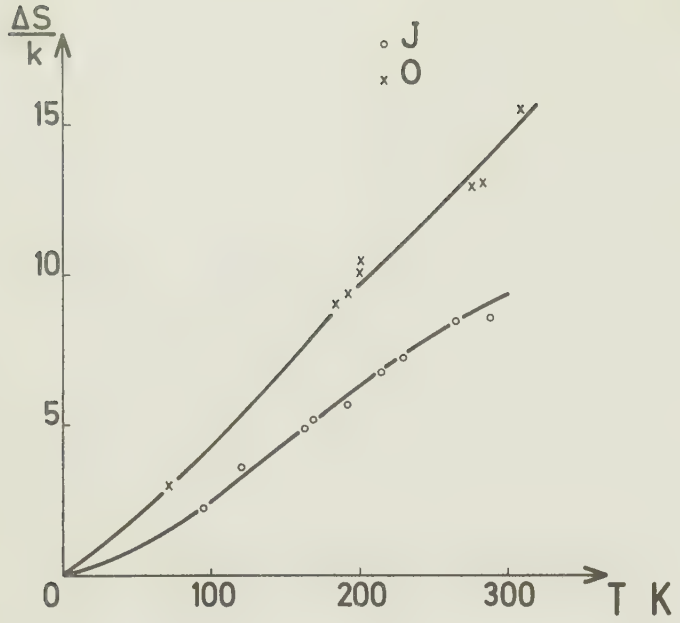


Fig.IV-5. Variation d'entropie pour les cristaux J et O.

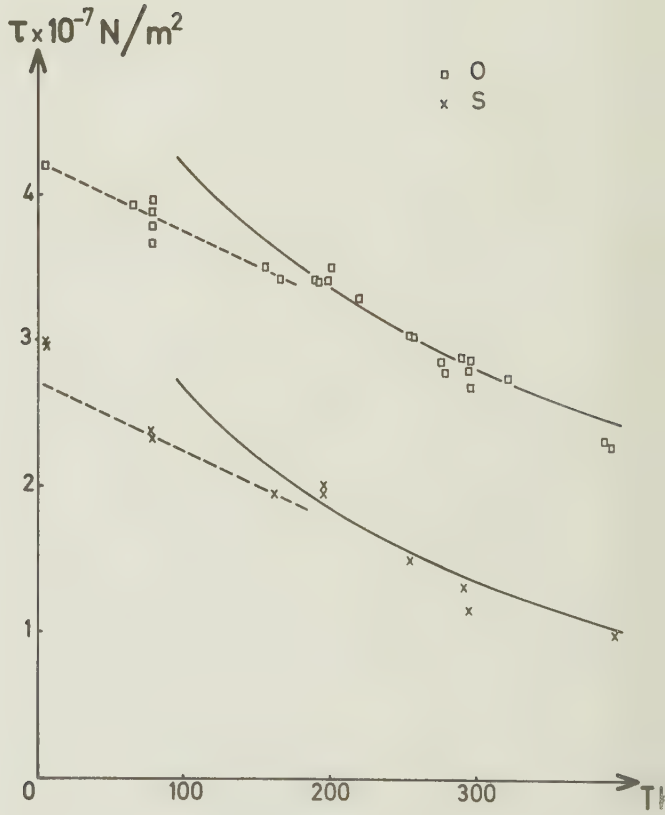


Fig.IV-6. Contrainte τ en fonction de la température : Cristaux O et S.

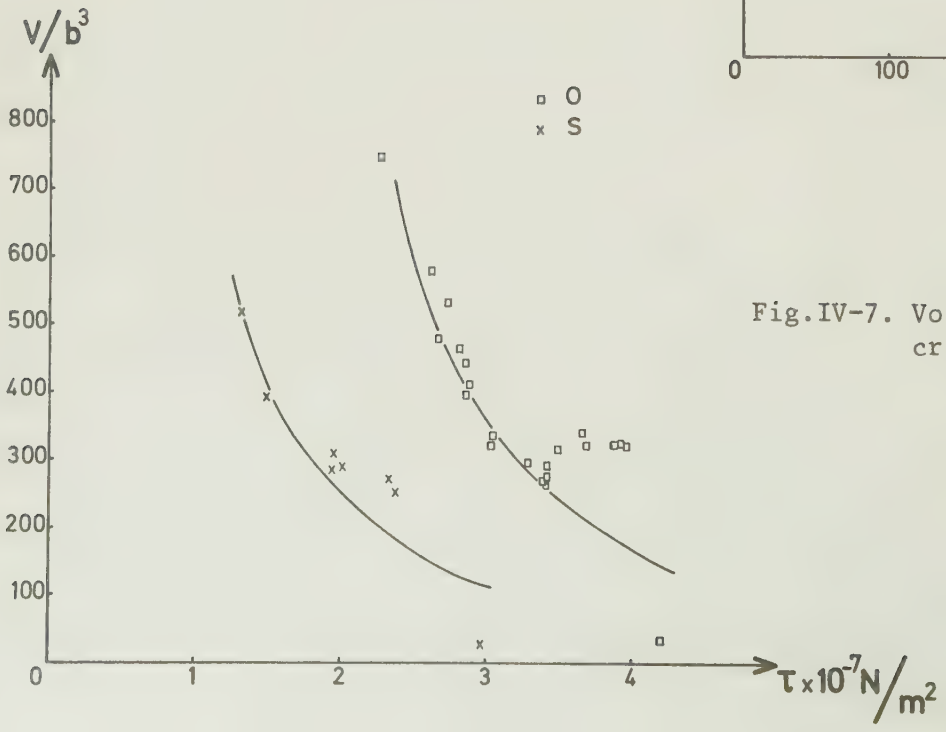


Fig.IV-7. Volume d'activation des cristaux O et S.

d) L'égalité des valeurs obtenues pour ΔG par les deux méthodes décrites indique que l'hypothèse faite sur le terme préexponentiel $\dot{\varepsilon}_o$, supposé indépendant de la contrainte et de la température, est justifiée : si $\dot{\varepsilon}_o$ n'était pas constant, le volume d'activation mesuré serait un volume apparent et l'intégration de $V(\tau)$ donnerait une valeur de ΔG différente de celle obtenue à partir de la mesure directe de l'enthalpie.

Nous venons de montrer sur ces exemples qu'il est indispensable,pour analyser les résultats de nos essais, de procéder dans une première étape à la détermination de l'énergie libre de Gibbs, ce qui permet d'évaluer le facteur $\dot{\varepsilon}_o$ (ou le paramètre α). La seconde étape, consiste dans la recherche de la loi de variation de ΔG avec la contrainte. En fait, les grandeurs $\Delta\Gamma$ et τ, introduites au Chapitre II et indépendantes des variations du module de cisaillement, sont plus appropriées pour cette étude; aussi donnons-nous les résultats suivants en utilisant directement la contrainte corrigée τ .

IV-2. LES ECHANTILLONS IRRADIES A TEMPERATURE AMBIANTE.

Les figures IV-6 et IV-7 représentent les valeurs de la contrainte en fonction de la température et celle du volume d'activation en fonction de τ pour les séries O et S. Les mêmes résultats pour la série T ont été portés sur les figures IV-8 et IV-9 en utilisant la contrainte effective τ^* obtenue par

$$\tau^* = \tau - \tau_\mu$$

où τ_μ a été prise égale à $2{,}2.10^7 N/m^2$.

Sur ces deux dernières figures nous avons joint les résultats des cristaux recuits sur lesquels nous reviendrons au § suivant.

Il apparaît nettement sur ces figures qu'un changement d'allure des courbes $\tau(T)$ et $V(\tau)$ se produit entre 160 et 200 K, suggérant la présence de deux mécanismes différents contrôlant le mouvement des dislocations. Les courbes peuvent se décomposer en trois domaines :

Domaine I - Au dessous de 160 K, la variation de la contrainte avec la température est linéaire et le volume d'activation est sensiblement constant (de l'ordre de quelques centaines de fois b^3), sauf à 4 K où il devient très faible (environ $30b^3$).

Domaine II - Au dessus de 160 K, la contrainte ne varie plus linéairement avec la température et le volume croît rapidement.

Domaine III - A haute température le volume d'activation devient très grand et la contrainte tend vers une limite τ_μ qui n'a pu être mesurée expérimentalement en effet, il n'est pas possible d'effectuer des mesures au dessus de 400 K en raison de la guérison thermique des défauts d'irradiation qui intervient dès 420 K[1]. Cette contrainte thermique τ_μ a donc été appréciée pour chaque série d'échantillon à partir de l'allure des courbes $\tau(T)$ et $V(\tau)$ à haute température.

Les courbes obtenues dans le domaine II peuvent être représentées de façon très satisfaisante par une loi simple :

$$\Delta\Gamma = V_o \, \tau_o^* \left[1 - \left(\frac{\tau^*}{\tau_o^*} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \qquad \text{IV-1}$$

qui entraine, pour le volume d'activation :

$$V = V_o \left[\left(\frac{\tau^*}{\tau_o^*} \right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right] \qquad \text{IV-2}$$

La première de ces lois nous permet de déduire la variation de avec la température :

comme $$\Delta\Gamma = \frac{\mu_o}{\mu} \Delta G = \frac{\mu_o}{\mu} \alpha k T$$

L'expression IV-1 se transforme pour donner :

$$\tau^{*\frac{1}{2}} = \tau_o^{*\frac{1}{2}} - \left(\frac{\mu_o}{\mu} \frac{\alpha k}{V_o} \right)^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} \qquad \text{IV-3}$$

La détermination des paramètres τ_o^* , V_o et α se fait en construisant les courbes du volume d'activation en fonction de $\tau^{*-\frac{1}{2}}$ et de la quantité $\tau^{*\frac{1}{2}}$ en fonction de $(\frac{\mu_o}{\mu} T)^{\frac{1}{2}}$. Les figures IV-10 et IV-11 représentent ces courbes pour la série O.

La recherche d'une représentation analytique du comportement de la contrainte et du volume d'activation est un point délicat de l'analyse des résultats : il n'est pas certain, a priori, qu'une telle loi simple existe; parmi les différents modèles de durcissement par des obstacles localisés proposés dans la littérature, plusieurs sont décrits par des expressions analytiques conduisant à des variations contrainte-température voisines à 5 ou 10% sur une grande partie du domaine de température exploré et, comme l'a montré ONO[2], il n'est généralement pas possible de sélectionner de façon certaine l'un de ces modèles en ajustant simplement la variation de $\tau(T)$ avec l'une des lois prévues.

Cependant un tel support analytique est utile pour préciser les valeurs essentielles que sont la contrainte effective à 0 K et la valeur maximum de l'énergie de Gibbs. Une meilleure détermination est obtenue lorsqu'on tente d'ajuster à la fois les courbes expérimentales $\tau(T)$ et $V(\tau)$ avec les expressions analytiques correspondant à un modèle donné. En ce qui concerne nos résultats, la loi que nous proposons est la seule parmi les formes usuelles qui fournisse des résultats cohérents et, en particulier, la même valeur de la contrainte effective τ_o^* à 0 K déterminée par les courbes $\tau^*(T)$ et $V(\tau^*)$.

Nous avons donc représenté sur les figures IV-6 et suivantes les courbes calculées d'après les relations IV-1 et IV-2 en y introduisant les valeurs de τ_o^*, V_o et α obtenues en utilisant la méthode décrite pour les échantillons 0 et illustrée par les figures IV-10 et IV-11. Les valeurs de ces paramètres sont récapitulées dans le Tableau II, où nous avons ajouté la valeur de l'énergie libre maximum $\Delta G_o = \Delta\Gamma_o$, nécessaire pour qu'une dislocation franchisse un obstacle sous contrainte effective nulle (c'est à dire à haute température, lorsque $\tau = \tau_\mu$).

On constate que l'accord entre les valeurs expérimentales et les courbes calculées est très bon pour toutes les mesures comprises entre 160 et 400 K ; d'autre part, il est intéressant de noter que la valeur de V_o déduite des expressions IV-1 et IV-2 est la même, pour chaque type d'échantillons, que celle du volume d'activation expérimental mesuré au dessous de 160 K.

Dans ce domaine des basses températures, le volume d'activation est constant et la contrainte varie linéairement avec la température. L'expression de l'énergie libre peut donc se mettre sous la forme

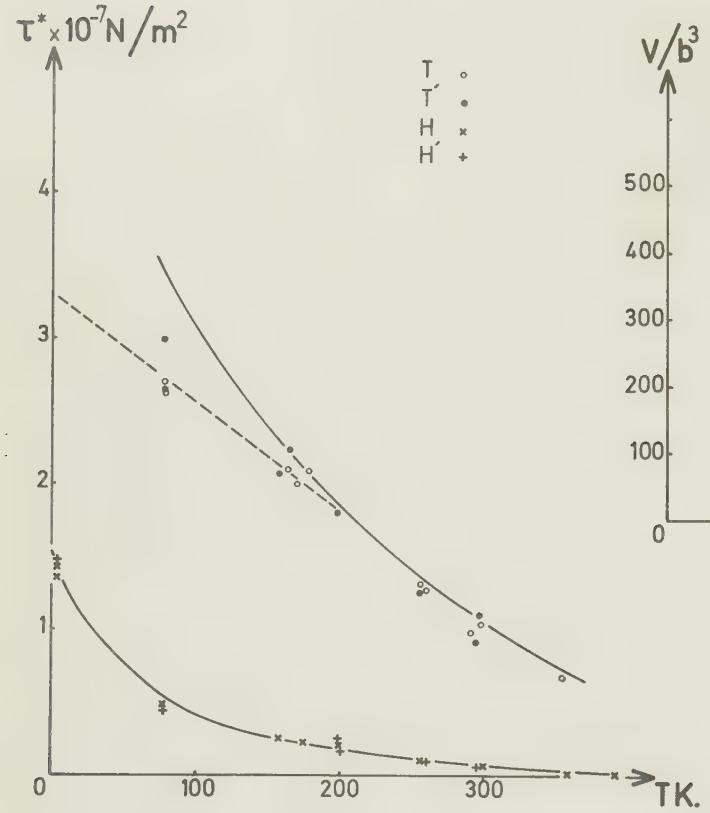
$$\Delta\Gamma = V_o\ (\tau_1^* - \tau^*) \qquad \text{IV-4}$$

où τ_1^* est la valeur de la contrainte effective à 0 K. Les valeurs de τ_1^* et de l'énergie maximum $V_o\ \tau_1^*$ correspondant à ce nouveau mécanisme sont également reportées sur le Tableau II.

IV-3. INFLUENCE D'UN RECUIT

Une expérience de guérison partielle par recuit a été faite sur les échantillons T, dont la moitié d'entre eux ont été recuits pendant 1 heure à 220°C (série T'). Les résultats sont représentés sur les figures IV-8 et IV-9 et il apparaît nettement que les deux séries T et T' ont le même comportement, à

Fig.IV-8. Contrainte effective en fonction de la température : Cristaux T , T' , H et H'.



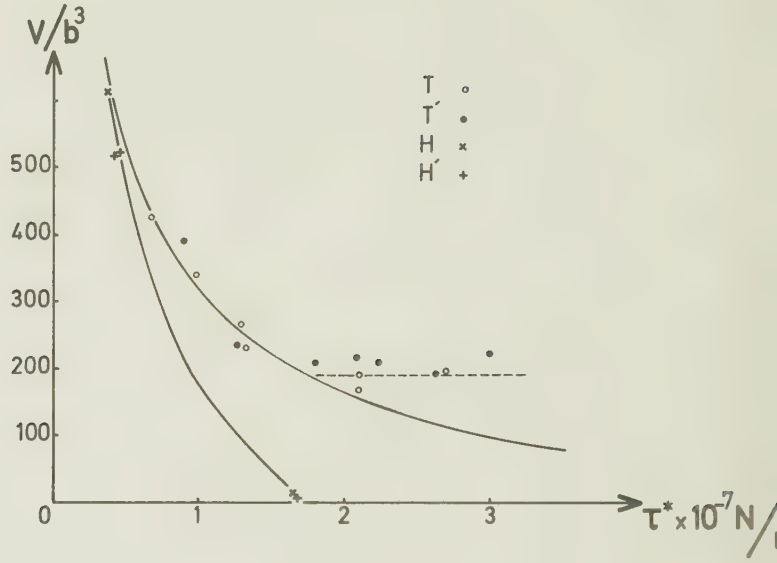


Fig.IV-9. Volume d'activation des cristaux T , T' , H et H'.

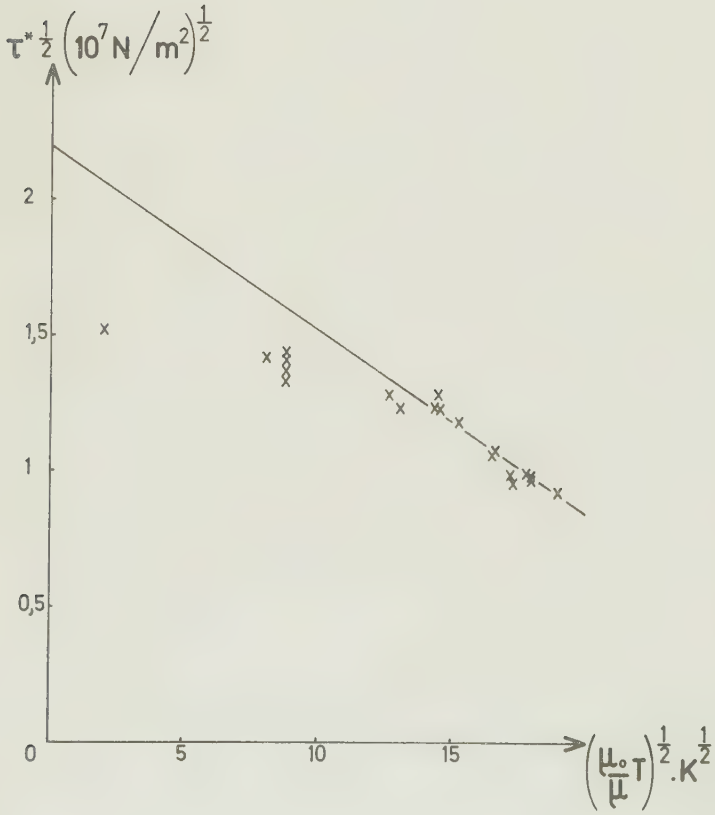


Fig.IV-10. Variation de la contrainte τ en fonction de la température: cristaux O.

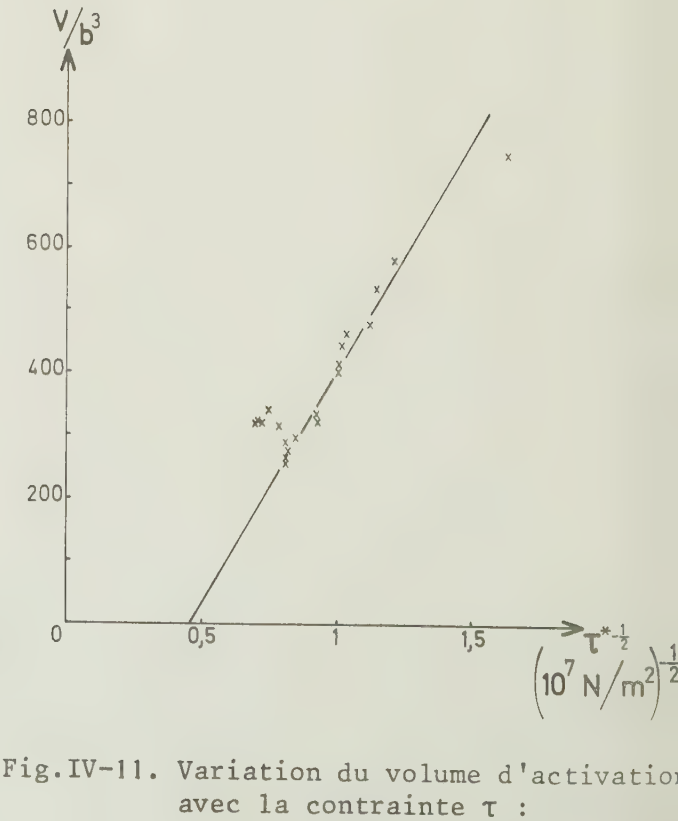


Fig.IV-11. Variation du volume d'activation avec la contrainte τ : Cristaux O.

l'exception de la valeur de la contrainte athermique:

Pour les cristaux T , $\tau_\mu = 2{,}2.10^7 N/m^2$

-"- T' , $\tau_\mu = 1{,}4.10^7 N/m^2$

- TABLEAU II -

échantillons	τ_μ $x10^{-7} N/m^2$	τ_o^* $x10^{-7} N/m^2$	V_o/b^3	ΔG_o eV	α	τ_1^* $x10^{-7} N/m^2$	$\tau_1^* V_o$ eV
O	1,9	4,8	330	2,25	25	2,3	1,08
S	0,8	4,5	260	1,69	25	2,2	0,83
T	2,2	7,0	190	1,93	25,5	3,3	0,91
T'	1,4	"	"	"	"	"	"
H	0,15	1,7	540	1,33	33		
H'	0,13	"	"	"	"		
J	0,70	5,4	210	1,63	25	2,6	0,78
I	0,70	10,8	230	2,02	39,5		

L'effet du recuit n'est donc pas sensible sur les défauts localisés responsables du durcissement à basse température mais, par contre, transforme les défauts qui ne peuvent pas être franchis par activation thermique.

Notons que le nombre total de centres colorés (n_F+2n_M) diminue nettement après ce recuit, ce nombre étant égal à $2{,}25.10^{24}/m^3$ pour les T , et à $1{,}30.10^{24}/m^3$ pour les T'.

Sur les mêmes figures nous avons reporté les résultats des échantillons H et H' qui présentent le même comportement dans tout le domaine de température étudié. Les cristaux H ont été étudiés après le premier recuit à 650°C. Les cristaux H' ont subi, en plus, une irradiation identique à celle des cristaux T et T', puis ont été recuits 1h. à 500°C : ce recuit aboutit à une guérison complète des défauts d'irradiation, aussi bien au point de vue optique que mécanique. Les courbes correspondantes sont correctement représentées par une loi du type IV-1 jusqu'à 4 K, avec les mêmes paramètres pour H et H' (Tableau II).

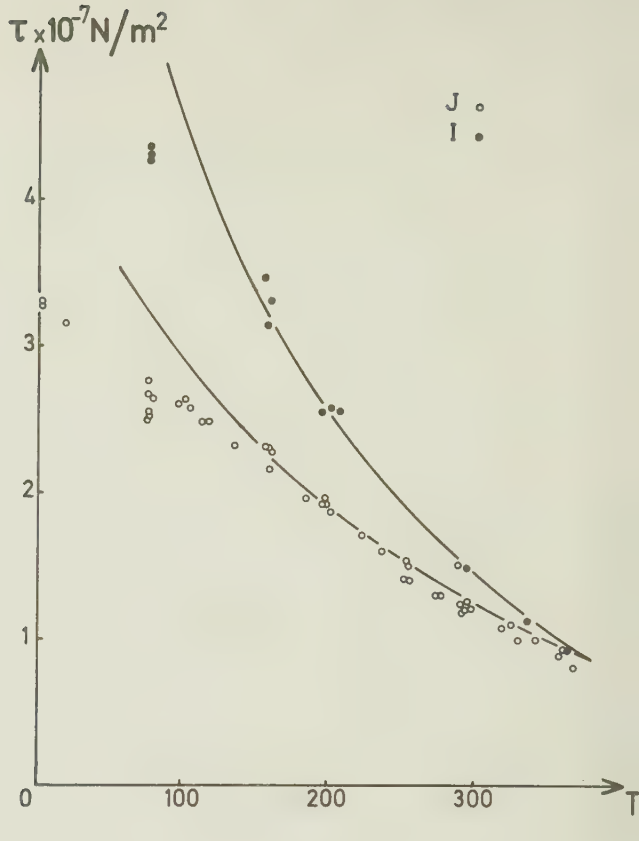


Fig.IV-12. Contrainte τ en fonction de la température :
Cristaux I et J.

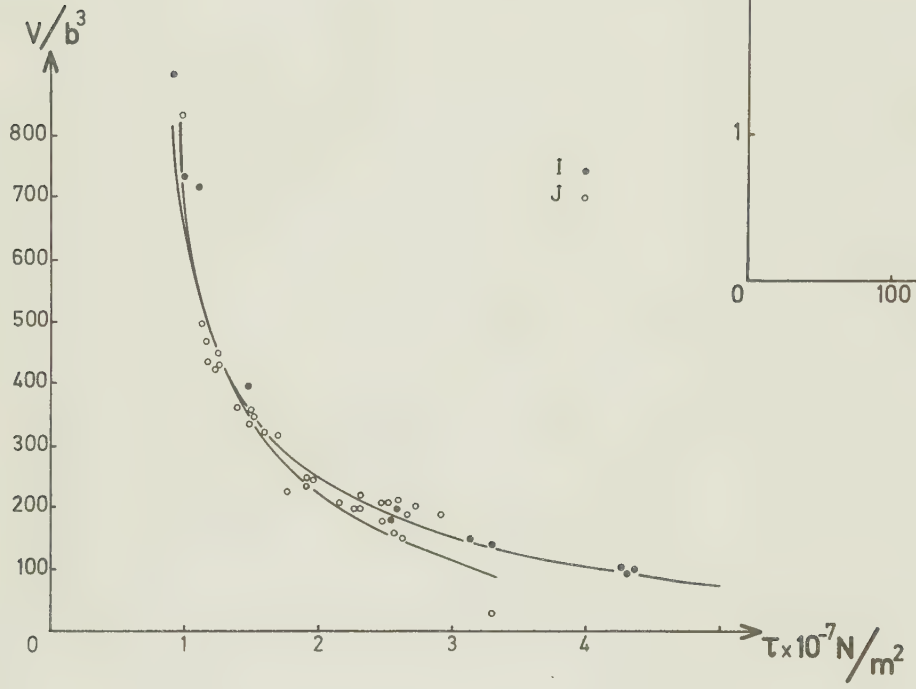


Fig.IV-13. Volume d'activation des cristaux I et J.

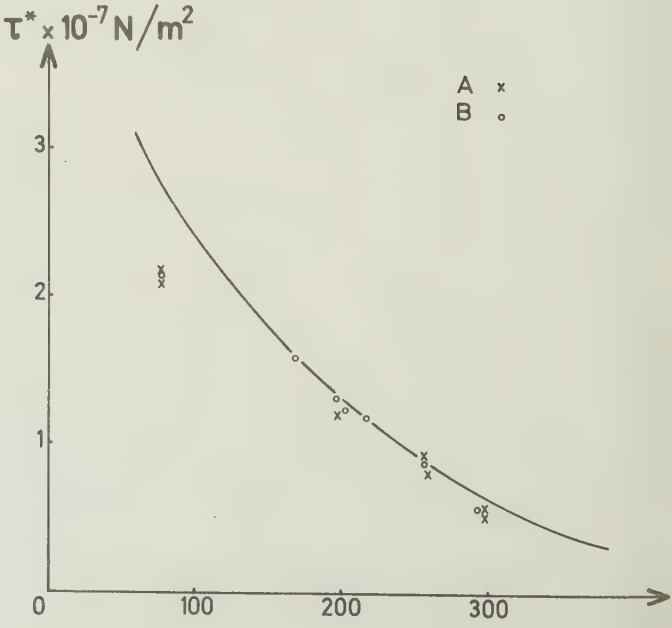


Fig.IV-14. Contrainte en fonction de la température :
Cristaux A et B.

IV-4. LES CRISTAUX IRRADIES A 77 K.

Nous reprenons sur les figures IV-12 et IV-13 les résultats de la série 'J' en y ajoutant ceux de la série 'I', irradiés dans les mêmes conditions, mais conservés dans l'azote liquide jusqu'au moment de chaque essai mécanique. Les volumes d'activation de ces deux séries de cristaux ont un comportement assez voisin en fonction de la contrainte, mais la contrainte τ varie beaucoup plus rapidement avec la température pour les échantillons I : la valeur de la constante α est en effet beaucoup plus grande dans ce dernier cas et atteint 39,5, ce qui représente une valeur de $\dot{\varepsilon}_o$ de l'ordre de 10^{13} bien trop élevée pour être expliquée par l'expression qui a été utilisée dans la relation II-4. Cette remarque, jointe au fait que le nombre de centres F varie rapidement au cours d'un recuit à température ambiante, montre que la théorie de l'obstacle *'rigide'* ne peut pas être appliquée dans ce cas en raison d'un changement du nombre et, vraisemblablement, de la nature des obstacles localisés avec la température. Le seul résultat à retenir de cette série est la mesure effectuée à 77 K (sans réchauffement de l'échantillon) où le volume d'activation, égal à $100b^3$, est environ deux fois plus faible que celui des échantillons 'J' : le nombre des obstacles localisés est donc plus important dans les échantillons conservés à l'azote liquide.

IV-5. CRISTAUX PROVENANT D'UN AUTRE BLOC

Nous avons fait quelques essais sur des cristaux provenant d'un autre bloc de fluorure de lithium, fourni également par la Sté Harshaw et présentant les mêmes caractéristiques de pureté et de qualité cristallographique que celui qui a été décrit. Les échantillons ont subi les mêmes traitements et ont été irradiés à température ambiante en deux séries désignées par les lettres A et B et dont les conditions sont résumées dans le Tableau III.

- TABLEAU III -

échantillons	Température irradiation	Dose	$n_{F/m}$ $\times 10^{-24}$	$n_{M/m}$	$n_F + 2\,n_M$
A	ambiante	$5{,}5.10^6$ r.	0,57	5.10^{22}	$0{,}67.10^{24}$
B	ambiante	7.10^6 r.	0,77	$5{,}5.10^{22}$	$0{,}88.10^{24}$

Les résultats des essais mécaniques, durant lesquels nous n'avons mesuré que la contrainte d'écoulement au dessus de 77 K et le volume d'activation à 77 K (égal à $190b^3$) sont reportés sur la figure IV-14 et le Tableau IV.

- TABLEAU IV -

échantillons	τ_μ $x10^{-7}$ N/m²	τ_o^* $x10^{-7}$ N/m²	V_o/b^3	ΔG_o eV	α
A	1,00	6,0	190	1,65	25,5
B	1,30	"	"	"	"

Ces deux séries ont, à basse température, un comportement identique, très voisin de celui des cristaux J et S ; ils ne diffèrent que par la valeur de la contrainte athermique τ_μ.

CONCLUSION :

Les résultats des mesures effectuées sur les cristaux irradiés ont été exposés dans ce chapitre, sans préciser la nature des mécanismes de mouvement des dislocations. Il est, en effet, nécessaire de connaître l'ensemble des faits expérimentaux que nous avons décrits pour entreprendre leur interprétation et en déduire la nature des défauts responsables du durcissement.

BIBLIOGRAPHIE *(CHAPITRE IV)*

{1} M. CAGNON, 10^{e} Colloque de Métallurgie, p.79, Saclay (1967).

{2} K. ONO, J. Appl. Phys. 39, 1803 (1968).

CHAPITRE V

LES CRISTAUX IRRADIES: INTERPRETATION DES RESULTATS

V-1. SCHEMA GENERAL DE L'INTERPRETATION

Comme nous l'avons vu au Chapitre I, les centres à électrons ne causent qu'un faible durcissement dans les halogénures alcalins. Les défauts responsables des effets mécaniques importants, observés par irradiation, sont donc vraisemblablement constitués par les interstitiels halogènes provenant de la création des centres à électrons au cours de l'irradiation.

Notre interprétation est donc basée d'abord sur le mécanisme de création des centres colorés à électrons par une radiation ionisante : quoique le détail de ce mécanisme ne fasse pas encore l'accord de tous les spécialistes, il est admis[1][2] que la création d'un centre F est accompagnée par la formation d'un interstitiel halogène à l'état neutre. Cet interstitiel étant mobile dans le cristal, il y a en général recombinaison entre la lacune et l'interstitiel, sauf si ce dernier est piégé ; la coloration est donc directement liée à l'existence de pièges vers lesquels diffusent les atomes de fluor après la création d'une paire de Frenkel; ce modèle a permis à Farge[2] d'expliquer les lois de création de centres F observées par irradiation X entre 200 et 600 K à partir de l'hypothèse de l'existence d'amas interstitiels neutres sous forme de plaquettes et équivalents à une boucle de dislocation.

Il est logique de penser que ces boucles sont des obstacles importants pour le déplacement des dislocations mobiles, mais elles ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des effets mécaniques observés car elles ne peuvent pas être franchies par activation thermique dès que leur taille dépasse quelques distances interatomiques. Les effets observés à basse température doivent donc être recherchés à partir d'une autre forme de défauts, de taille nettement plus faible et interagissant à courte distance avec les dislocations. Il doit exister 2 types de pièges pour les atomes de fluor neutres qui apparaissent au moment de la création d'un centre F : les boucles d'interstitiels, responsables du durcissement athermique à haute température, et des pièges de taille atomique ne pouvant capter que 1 ou quelques atomes de fluor et responsables des effets mécaniques à basse

température. Nous pensons que ce deuxième type de piège est constitué par les impuretés du cristal. Cette hypothèse est compatible avec de nombreuses observations faites sur diverses propriétés des halogénures alcalins irradiés :

. Nos mesures montrent que la contrainte athermique varie indépendamment des propriétés mécaniques à basse température en fonction de la dose d'irradiation et de la guérison thermique. De façon plus précise, on constate que la contrainte efficace τ^* à basse température ne varie que peu avec la dose, alors que la contrainte athermique croît rapidement.

. Dans tous les halogénures alcalins, il a été observé que le nombre de centres F produits par irradiation augmentait avec la dose en deux stades : un premier stade de croissance rapide dépendant fortement du nombre d'impuretés contenues dans le cristal et un second stade, plus lent, indépendant de ce nombre d'impuretés : cette remarque s'explique par le remplissage, pendant le premier stade, des pièges formés par les impuretés et, pendant le second stade, par la formation des amas d'atomes halogènes.

Ces remarques doivent être rapprochées de celles faites par Agullo-Lopez[3][4] sur les propriétés mécaniques de monocristaux de Na-Cℓ irradiés aux rayons γ : la contrainte varie beaucoup avec la température pour les faibles doses d'irradiation, correspondant au premier stade, tandis que, pour les fortes doses, la contrainte ne varie presque plus avec la température et c'est essentiellement sa valeur à 300 K qui augmente.

Nous développerons donc ce modèle quantitativement dans les paragraphes suivants.

V-2. LA CONTRAINTE ATHERMIQUE τ_μ

Nous avons recherché l'origine de la contrainte athermique dans l'interaction des dislocations mobiles avec les boucles formées par les atomes de fluor en position interstitielle. Cette recherche a aussi été guidée par la constatation faite sur de nombreux halogénures alcalins que la contrainte à température ambiante (voisine de τ_μ) est proportionnelle à la racine carrée du nombre de centres F créés.

Nous avons nous-mêmes pu vérifier cette loi[5] sur des échantillons de LiF irradiés γ et recuits à diverses températures au dessus de l'ambiante (Fig.V-1), en mesurant la contrainte à température ambiante; mais les résultats

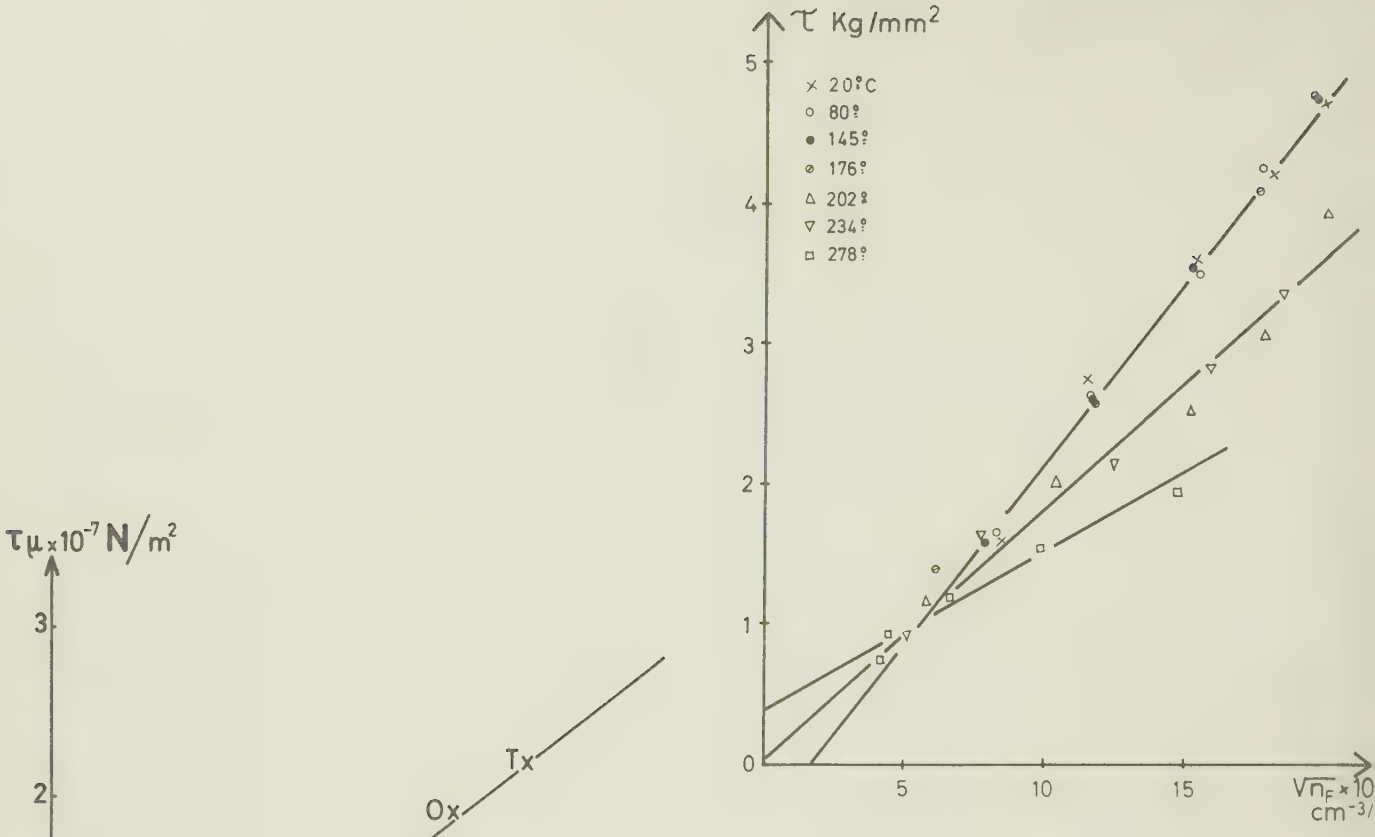


Fig.V-1. Limite élastique à température ambiante de cristaux de LiF purs, irradiés et recuits 1 heure aux températures indiquées.

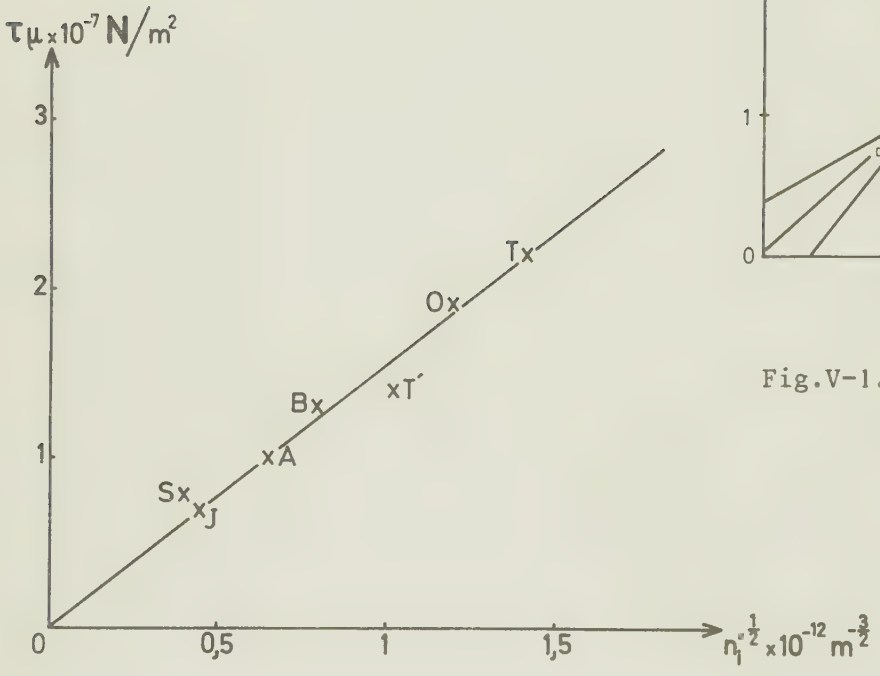


Fig.V-2. Variation de la contrainte athermique avec le nombre total d'atomes contenus dans les boucles.

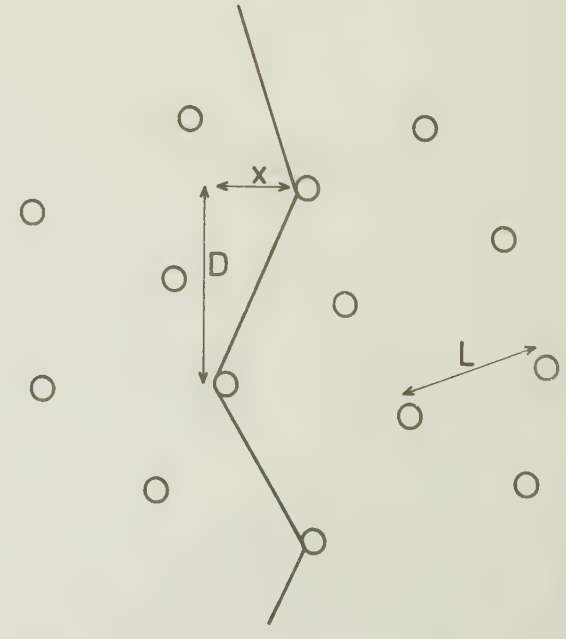


Fig.V-3. Modèle du *'zig-zag'*.

présentés au Chapitre IV ont l'avantage de fournir exactement la valeur de la contrainte τ_μ. Nous avons reporté sur la figure V-2 les valeurs de cette contrainte pour les divers échantillons décrits au Chapitre IV en fonction du nombre n_i'' défini de la façon suivante : le nombre total n_i d'atomes interstitiels fluor a été choisi par

$$n_i = n_F + 2\, n_M$$

et le nombre d'interstitiels contenus dans les boucles par

$$n_i' = n_i - n_i''$$

où n_i'' a été choisi de façon que la droite tracée sur la Fig.V-2 passe par l'origine. On trouve ainsi que $n_i'' = 0{,}25.10^{24}/m^3$. On observe dans ces conditions que

$$\tau_\mu = 1{,}55.10^{-5}\, n_i'^{\frac{1}{2}} \qquad \text{V-1}$$

Ces résultats ne peuvent pas être interprétés par une interaction élastique à grande distance[6][7] entre les dislocations mobiles et les boucles, car ce mécanisme crée un durcissement trop faible et la contrainte n'est pas proportionnelle à la racine carrée du nombre total d'interstitiels contenus dans les boucles. Par contre, le mécanisme décrit par Saada[8] rend bien compte de ces résultats et nous le rappelons brièvement.

Ce mécanisme est basé sur une interaction de contact dû à la jonction de la dislocation mobile et de la dislocation coin formée par la boucle d'interstitiels: les deux dislocations se recombinent sur une longueur de l'ordre du diamètre de la boucle, ce qui abaisse l'énergie de la dislocation mobile d'une quantité de l'ordre de $\mu b^2 d/\beta$, où β est un paramètre de l'ordre de 1. Cette énergie est trop grande pour que la dislocation puisse s'arracher de la boucle avec l'aide de l'activation thermique; ce mécanisme conduit donc à une contrainte athermique que l'on peut évaluer en estimant que le travail fourni par la contrainte sur une distance de $\frac{d}{2}$ est égal à l'énergie de liaison :

$$\tau_\mu\, b\, D\, \frac{d}{2} = \frac{\mu b^2 d}{\beta}$$

$$\text{soit} \qquad \tau_\mu = \frac{2\mu b}{\beta\, D} \qquad \text{V-2}$$

où D est la distance moyenne séparant 2 boucles le long de la dislocation mobile (Dans tout ce qui suit, μ désigne le module de cisaillement à 0 K, représenté

par μ_o dans les chapitres précédents).

Friedel[9] a montré que, lorsque les boucles ont, de plus, une interaction élastique attractive avec la dislocation mobile, celle-ci prend, dans le cristal, une forme de *'zig-zag'* (Fig.V-3). Cette forme permet à la dislocation de gagner, par unité de longueur, l'énergie de recombinaison $E_1 = \frac{\mu b^2 d}{\beta D}$, en perdant l'énergie due à l'augmentation de longueur :

$$E_2 = \frac{\mu b^2}{2 D} \left[(D^2 + x^2)^{\frac{1}{2}} - D \right] \sim \frac{\mu b^2 x^2}{4 D^2}$$

En supposant qu'une boucle sur deux est attractive, et en désignant par L la distance moyenne des boucles qui coupent le plan de glissement, x et D sont reliés par :

$$x D = 2 L^2$$

La distance D s'obtient en minimisant par rapport à D l'énergie totale $E_1 - E_2$ d'où :

$$D = L \left(\frac{4\beta L}{d} \right)^{\frac{1}{3}} \qquad \text{V-3}$$

En reportant cette valeur dans (V-2), on trouve :

$$\tau_\mu = \frac{2\mu b}{\beta L} \left(\frac{d}{4\beta L} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Par ailleurs, en supposant, à la suite des travaux de microscopie électronique de Hobbs[10] que les boucles sont situées dans des plans (100), L est relié au nombre N de boucles par unité de volume, par :

$$L = \left(\frac{d}{\sqrt{2}} N \right)^{-\frac{1}{2}}$$

d'où

$$\tau_\mu = \frac{\mu b}{(\beta)^{\frac{4}{3}}} \, d \, N^{\frac{2}{3}} \qquad \text{V-4}$$

Finalement, si m désigne le nombre d'interstitiels contenus dans une boucle ,

$$\frac{\pi d^2}{4} = \frac{m a^2}{4} = \frac{m b^2}{2}$$

et

$$N = \frac{n'_i}{m}$$

d'où

$$d = b \left(\frac{2}{\pi} \frac{n'_i}{N} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{et} \qquad \tau_\mu = \frac{0,8\ \mu b^2}{\beta^{\frac{5}{3}}}\ N^{\frac{1}{6}}\ n_i!^{\frac{1}{2}} \qquad \text{V-5}$$

La contrainte τ_μ apparait donc bien proportionnelle à $n_i!^{\frac{1}{2}}$ dans la mesure où le nombre de boucles (intervenant à la puissance $\frac{1}{6}$) ne varie pas ou peu. En choisissant une valeur raisonnable (et correspondant à ce qui a été mesuré par microscopie électronique) égale à $5.10^{21}/m^3$ pour N, on obtient :

$$\tau_\mu = \frac{1,37.10^{-5}}{\beta^{\frac{5}{3}}}\ n_i!^{\frac{1}{2}}$$

Soit en utilisant notre valeur expérimentale indiquée par V-1 :

$$\beta = 0,83$$

On trouve ainsi que l'énergie de liaison est égale à $\frac{\mu b^2 d}{0,83}$, soit sensiblement égale à l'énergie de ligne d'une longueur d de dislocation.

Cette hypothèse du nombre constant de boucles entraine que c'est la taille des boucles qui augmente avec la dose d'irradiation. Cette taille peut êtr évaluée à partir de la relation V-4 et les résultats sont donnés dans le Tableau V : les valeurs trouvées sont tout-à-fait compatibles avec les observations effectuées dans la mesure où la dose d'irradiation est bien plus faible que celle qui a été utilisée pour les observations en microscopie électronique.

- TABLEAU V -

échantillons	d/b	d(Å)	m
S et J	5,1	14,5	40
A	7,3	21	80
B	9,5	27	140
O	13,9	40	300
T	16,1	46	410

Pour terminer, nous remarquerons sur la figure V-2 que le point correspondant aux cristaux T', recuits 1 heure à 220°C, se place en dessous de la droite, ce qui correspond à un nombre de boucles plus faible. De même, sur la figure 1, la pente de la droite $\tau(n_F^{\frac{1}{2}})$ décroît pour les recuits supérieurs à 200°C.

Cette température de 200°C correspond donc approximativement au début de la disparition des boucles formées par les interstitiels. Il semble plausible, puisque le nombre de centres F décroît également, que certaines des boucles se dissolvent, les atomes de fluor libérés pouvant se recombiner avec les centres F.

Il est intéressant de noter à ce sujet que la disparition de certaines des boucles apparaît avant celle des défauts de petites tailles : seule la contrainte athermique a évolué après le recuit des cristaux T. Cette observation est à rapprocher de récents résultats d'Agullo-Lopez[11] dans Na-Cℓ irradié γ : au cours de recuits entre 100 et 200°C, la contrainte à 77°K n'évolue pratiquement pas, alors que la contrainte à 300 K diminue notablement. Les défauts de taille atomique semblent donc plus stables aux températures voisines de 200°C que les amas d'interstitiels.

V-3. LA DEFORMATION ENTRE 160 ET 400 K

Nous avons vu au Chapitre IV que, dans ce domaine de température, les courbes contrainte-température et volume d'activation-contrainte correspondent à un mécanisme de passage d'obstacles de petite taille par activation thermique, l'énergie d'activation étant représentée par une loi de la forme (relation IV-1) :

$$\Delta\Gamma = V_o\, \tau_o^{*} \left[1 - \left(\frac{\tau^{*}}{\tau_o^{*}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2$$

Une première remarque importante s'impose au sujet de cette loi : la relation IV-1 et celle qui en a été déduite pour le volume d'activation (IV-2) supposent que la distance ℓ séparant les défauts le long de la ligne de dislocation est constante. Cette hypothèse, que nous avions faite dans le Chapitre II pour établir les lois de l'activation thermique, semble bien vérifiée par l'accord obtenu entre les résultats expérimentaux et les prévisions de la théorie, mais est en désaccord avec la théorie du durcissement par les défauts ponctuels très peu denses, sans interaction attractive à grande distance avec les dislocations. Friedel[5] a montré que, dans ce cas, sous une contrainte imposée, il s'établit un régime

permanent de déformation au cours duquel les segments de dislocation rencontrent un obstacle chaque fois qu'ils en quittent un autre, ce qui conduit à une loi de la forme :

$$\ell \alpha \tau^{*} - \frac{1}{3}$$

La raison pour laquelle nous n'observons pas cette dépendance est due à la présence des boucles : en effet, la relation de Friedel suppose que la dislocation puisse s'orienter dans le plan de glissement sous l'effet de la contrainte effective, mais cette orientation est figée dans notre cas par la position de *'zig-zag'* décrite au § précédent, et liée à l'interaction avec les boucles. Une orientation différente de la dislocation entrainerait une contrainte athermique plus élevée et, étant donné l'importance de cette dernière, une contrainte totale également plus élevée.

La loi IV-1 est identique à celle que Fleisher[12] a proposé pour rendre compte d'une interaction élastique entre une dislocation mobile et un défaut créant dans le réseau une distorsion *'tétragonale'*. Cette théorie a rencontré un grand succès du fait que la relation IV-1 représente correctement de très nombreuses mesures expérimentales, aussi bien dans des métaux que dans des cristaux ioniques. Cette théorie a aussi fait l'objet de critiques en raison des hypothèses restrictives qu'elle implique (dislocation mobile rectiligne, approximation de l'élasticité linéaire pour les interactions à des distances interatomiques) et des approximations de calcul utilisées pour obtenir les équations finales.

Il ne semble pas utile d'entrer dans une telle controverse, dans la mesure où les connaissances actuelles sur la structure du coeur d'une dislocation ne permettent pas de proposer, pour un type donné d'interaction, une représentation quantitative précise de l'énergie. Nous remarquerons simplement que l'expression IV-1 s'obtient lorsque la force ϕ_b exercée par le défaut sur la dislocation décroît, avec la distance x séparant la dislocation et le défaut, comme $\frac{1}{x^2}$, et tend vers une valeur finie ϕ_o pour $x = o$, c'est à dire lorsque cette force est de la forme :

$$\phi_b = \phi_o \left(\frac{x_o}{x_o + x} \right)^2 \qquad \text{V-6}$$

La valeur maximum de la force est reliée à la contrainte à 0 K par $\phi_o = \tau_o^{*} \ell b$ et la longueur x_o au volume d'activation par $V_o = \ell b x_o$.

A basse température, ce volume d'activation est de l'ordre de ℓb^2 ($x_o \sim b$).

En reprenant le schéma décrit au § V-1, la longueur ℓ peut être évaluée en tenant compte de la valeur trouvée au § V-2 pour le nombre d'interstitiels restés isolés en dehors des boucles :

$$n_i'' = 0{,}25.10^{24}/m^3$$

Il est logique de penser que la dislocation mobile interagit avec les défauts situés dans son plan de glissement et dans les deux plans proches voisins; dans ces conditions :

$$\frac{\ell}{b} = \left(3\ b^3\ n_i''\right)^{-\frac{1}{2}}$$

soit $\ell = 240\ b$

Cette valeur est tout à fait en accord avec celles que nous avons obtenues pour le paramètre V_o dans les différents cristaux étudiés : de $190b^3$ à $330b^3$ (Tableaux II et IV). Cet accord confirme donc l'hypothèse de la répartition des interstitiels en deux groupes, les uns regroupés en amas sous forme de boucles et les autres fixés individuellement sur les impuretés. La valeur de n_i'' correspond à une concentration atomique égale à 4.10^{-6} tout à fait plausible pour les impuretés contenues dans nos cristaux.

A ce stade de la discussion, il est nécessaire de rechercher la natur du défaut ponctuel formé et le mécanisme du durcissement créé à basse température.

a) Nature du défaut ponctuel

Plusieurs défauts liés à des atomes neutres de fluor ont été identifiés :

- l'interstitiel peut s'associer à un ion fluor pour donner le centre H, formé d'un ion moléculaire X_2^- (X représente l'halogène), centré sur un site anionique et orienté suivant [111] . Ce centre observé par Chu et Mieher[13] disparait dès 55 K.

- l'interstitiel peut être piégé par une impureté monovalente (le sodium dans LiF) pour former un centre V_1 (ou H_A) composé d'une molécule X_2^- Na. Ce défaut observé par Kanzig[14] disparait vers 140 K.

- un bi-interstitiel peut être lié à deux ions halogènes voisins, créant le centre V_4[15], moins connu que les précédents mais qui est également instable à température ordinaire.

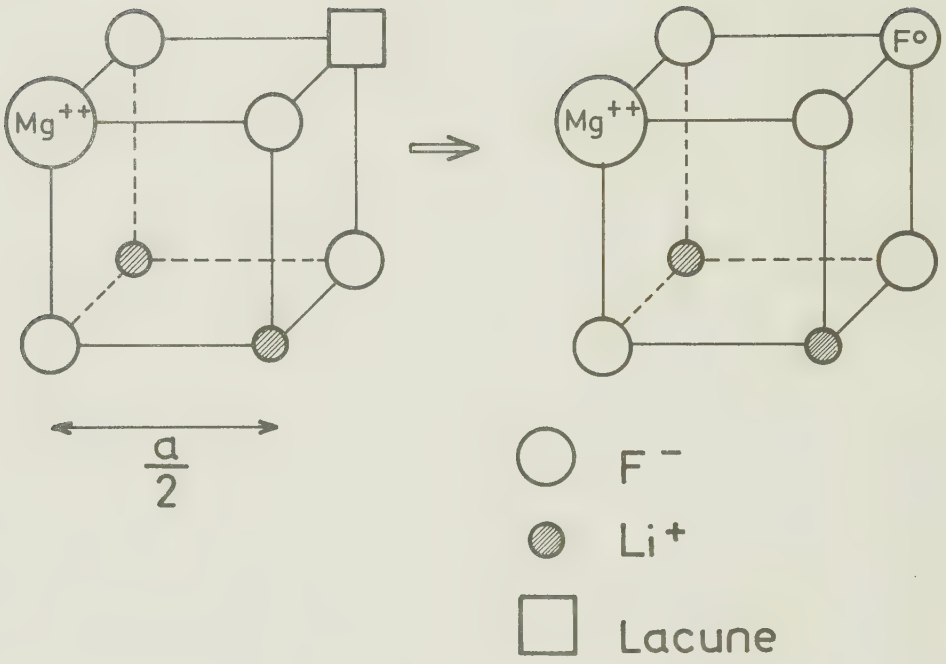


Fig.V-4. Modèle du défaut ponctuel lié à une impureté divalente.

Ces trois types de défauts ne subsistent pas à température ambiante et ne peuvent donc pas correspondre aux effets que nous avons observés. Aussi proposons-nous un autre modèle, lié aux impuretés divalentes Mg^{++} : au cours du premier stade de l'irradiation les interstitiels neutres peuvent tomber dans les lacunes cationiques associées aux impuretés divalentes suivant le schéma de la figure V-4 et ceci, jusqu'à saturation de tous les complexes $Mg^{++}|\overline{Li}|$.

Ce modèle rend bien compte des observations faites ces dernières années par diverses méthodes expérimentales: en conductibilité thermique, Bergé[16] a observé après irradiation la disparition des porteurs induits (la dissociation du complexe $Mg^{++}|\overline{Li}|$ n'est plus possible); Petiau[17] a mis également en évidence par relaxation diélectrique la disparition des dipoles lacune-impureté et Laj[18] a constaté le même phénomène par la méthode des thermocourants ioniques. De plus, ce dernier auteur a montré par R.P.E. dans des cristaux de LiF dopés en manganèse, que le spectre de résonance du dipole $M_n^{++}|\overline{Li}|$ est modifié par l'irradiation. Par ailleurs, il apparait un autre spectre attribué à la présence de Mn^o et qui subsiste après guérison optique des centres F (irradiation UV dans la bande F).

Plus récemment, Ikeya[19] a fait des observations similaires dans des cristaux de Na-Cℓ : Mn^{++} irradiés, et a mis en évidence un nouveau spectre R.P.E. attribué à l'association d'une impureté Mn^{++} et d'un interstitiel halogène.

Il serait utile de reprendre ce type d'étude sur des échantillons de LiF dopés au magnésium afin de vérifier l'existence d'un tel défaut et d'analyser les liaisons entre l'atome F^o et les ions fluor voisins.

Ce modèle rend compte aussi de notre observation faite sur les cristaux T et T' , où le défaut ponctuel apparait stable au cours d'un recuit d'une heure à 220°C : un complexe $Mg^{++}\ X_2^-$ ou $Mg^{++}\ X_3^-$ peut être aussi stable que le complexe $Mg^{++}|\overline{Li}|$ qui ne se dissocie qu'au voisinage de cette température.

b) Nature de l'interaction dislocation-défaut

Dans les solutions solides diluées, on admet généralement que l'interaction entre dislocation et impuretés est due à l'interaction élastique entre le champ de contrainte de la dislocation et le champ de déformation entourant le défaut: effet de taille dans le cas des dislocations coin[20-21], effet de distorsion asymétrique dans le cas des dislocations vis[12] ou effet de module[22-23].

L'effet de taille conduit à une force décroissant avec la distance en $\frac{1}{x^2}$ mais d'intensité trop faible pour expliquer nos résultats; l'effet de module correspond à une force décroissant en $\frac{1}{x^3}$ et ne correspond donc pas à nos observations. Par contre, l'effet de distorsion asymétrique correspond à une force

décroissant en $\frac{1}{x^2}$ et dont l'intensité peut être élevée.

La possibilité d'une interaction électrostatique entre la charge en excès sur une impureté divalente et la charge portée par un cran de la dislocation n'est pas à rejeter : un calcul rapide montre que cette force, calculée à une distance b, peut atteindre de fortes valeurs:

$$F \sim \frac{e\ e/2}{4\pi\ \varepsilon_o\ b^2} = 1{,}4.10^{-9}N$$

Les forces ϕ_o déduites des valeurs de τ_o^* et ℓ sont données dans le Tableau VI et sont de l'ordre de 1.10^{-9}N. Toutefois on s'explique mal la présence d'un cran au voisinage de chaque défaut durant le déplacement d'une dislocation mobile et, par suite, l'hypothèse d'une interaction purement électrostatique semble peu probable.

- TABLEAU VI -

échantillons	τ_o^* $x10^{-7}$N/m	ℓ/b	$\phi_o \times 10^9$N
J	5,4	210	0,92
S	4,5	260	0,95
A - B	6,0	190	0,92
O	4,8	330	1,28
T - T'	7,0	190	1,08
H - H'	1,7	540	0,73

On peut constater sur le Tableau VI que les forces ϕ_o sont très voisines pour les cristaux peu irradiés et légèrement plus élevées pour les cristaux les plus irradiés (séries O et T). Cette différence peut être due à une courbure différente des dislocations, étant donné la valeur plus forte de la contrainte appliquée pour les échantillons O et T.

Par contre, les cristaux recuits (H et H') correspondent à une force ϕ, nettement plus faible; le défaut durcisseur est constitué dans ce cas par le

complexe $Mg^{++}|\underline{Li}|$, mais la valeur de la force est sujette à caution du fait de la variation possible de ℓ avec la contrainte.

Les seuls calculs effectués pour déterminer la valeur de la force maximum ϕ_o, dans le cas de défauts créant un champ de déformation asymétrique, sont basés sur l'étude de Cochardt et autres[24]. Ce type de calcul exige la connaissance de la position des atomes au voisinage du défaut, mais cette difficulté est levée en représentant la déformation par un ou plusieurs paramètres. Ces calculs ont été appliqués par Graham[25-26] aux défauts associés aux impuretés de calcium dans Na-Cℓ et par Fleisher[12] aux impuretés de magnésium dans LiF. Dans ces calculs, la déformation est représentée par un paramètre $\Delta\varepsilon$, différence entre la déformation suivant l'axe du défaut et suivant une direction normale à cet axe.

Fleisher, dans le cas du LiF, aboutit à la relation :

$$\phi_o = \frac{\mu b^2 \Delta\varepsilon}{3,86} = 1,08.10^{-9}\ \Delta\varepsilon\ N.$$

Nous voyons, en comparant cette valeur avec celles du Tableau VI que, pour les cristaux irradiés, le paramètre $\Delta\varepsilon$ est sensiblement égal à 1, soit du même ordre de grandeur que ceux qui ont été calculés par Cochardt[24] pour les interstitiels de carbone dans le fer ($\Delta\varepsilon = 0,4$) ou par Graham[26] pour Ca^{++} dans Na-Cℓ ($\Delta\varepsilon = 0,6$). Nous pensons que cet accord justifie l'hypothèse d'une interaction purement élastique entre les dislocations mobiles et les défauts ponctuels décrits au § précédent.

V-4. LA DEFORMATION EN DESSOUS DE 160 K.

Dans ce domaine de température, on observe pour tous les cristaux irradiés que la contrainte mesurée est inférieure à la contrainte que donnerait la loi IV-1, vérifiée pour les températures supérieures. Ce phénomène peut apparaître soit parce que l'expression IV-1 n'est plus valable dans ce domaine de température pour décrire le même mécanisme, soit parce qu'un autre mécanisme de déformation intervient.

Nous pensons que la deuxième explication doit être retenue. D'une part, les mesures faites autour de la température de transition montrent que les deux mécanismes apparaissent à la même température pour des échantillons différents de la même série (fig. IV-6 & IV-7 pour la série O, IV-12 & IV-13 pour la série J) ; d'autre part, le volume d'activation croît avec la contrainte autour de la température de transition, ce qui n'est pas possible dans le cas d'un seul mécanisme.

Par ailleurs, il est certain que ces deux mécanismes concernent les mêmes obstacles, leur franchissement pouvant se faire par l'un ou l'autre des mécanismes (dits '*en parallèles*') suivant les conditions de contrainte et de température. En effet, la contrainte que l'on observe à une température donnée est la plus faible des deux contraintes possibles, alors que, lorsque deux types de défauts interviennent, c'est celui qui freine le plus les dislocations, et par suite correspond à la contrainte la plus élevée, qui apparaît expérimentalement (les mécanismes sont alors '*en série*').

Ce second mécanisme est caractérisé par un volume d'activation constant et égal au volume V_o déduit du premier mécanisme et correspondant à une distance dislocation-défaut de l'ordre de b ; l'énergie maximum nécessaire à la dislocation pour franchir le défaut est représentée dans le Tableau II par la valeur du produit $\tau_1^{\ddot{}} V_o^{\ddot{}}$, où $\tau_1^{\ddot{}}$ est la contrainte effective mesurée à 4 K ; pour tous les cristaux irradiés, cette énergie est voisine de $\Delta G_o/2$ puisque les rapports $\tau_1^{\ddot{}}/\tau_o^{\ddot{}}$ sont tous compris entre 0,47 et 0,49. Enfin, l'extrapolation de ce mécanisme vers les hautes températures conduirait à une énergie d'activation plus faible que celle déduite de la loi IV-1. Ce mécanisme devrait donc continuer à apparaître au dessus de 160 K ; l'observation contraire nous conduit à penser que ce mécanisme n'est possible que lorsque la contrainte appliquée est suffisante pour amener la position d'équilibre de la dislocation à une distance du défaut égale à b.

Toutes ces observations sont compatibles avec un mécanisme du type de l'effet Snoek induit[27] : sous l'effet de la concentration de contrainte due à la proximité de la dislocation, le dipole élastique peut changer d'orientation et la dislocation franchit l'obstacle au moment de cette réorientation* Ce passage est encore activé thermiquement, mais correspond à une énergie d'activation moitié et à un volume d'activation constant et égal à ℓb^2. Les énergies trouvées (de 0,8 à 1,1 eV) sont légèrement supérieures à l'énergie de réorientation du dipole $Mg^{++}|\underline{Li}|$ égale à 0,64 eV[17-18].

---

*Ce changement d'orientation se reproduit au passage de chaque dislocation puisque l'on ne constate pas expérimentalement une chute de contrainte à la limite élastique comme cela se produit lorsque l'effet Snoek réoriente les dipoles élastiques dans une direction ou l'interaction est plus faible : le changement d'orientation du défaut semble donc ici participer au passage de la dislocation.

Pour terminer, nous noterons que le volume d'activation, sensiblement constant entre 20 et 160 K, tombe à une valeur très faible à 4 K. (de 20 à 30 b^3), alors que la contrainte a la valeur prévue par la description ci-dessus. Une explication possible de ce phénomène peut être trouvée dans un autre mécanisme tel que le franchissement ou la réorientation du défaut par effet tunnel[23]; mais la seule mesure à 4 K ne suffit pas pour préciser une telle éventualité.

BIBLIOGRAPHIE *(CHAPITRE V)*

{1} J.H. CRAWFORD, Adv. Phys. 17, 93 (1968).

{2} P. DURAND et autres, J. Phys. Chem. Solids, 30, 1353 (1969).

{3} I.S. LERMA et F. AGULLO-LOPEZ, Acta Met. 10, 835 (1962).
J. Appl. Phys. 41, 4628 (1972).

{4} F. AGULLO-LOPEZ et F. JAQUE, J. Phys. Chem. Solids, 32, 2009 (1971).

{5} M. CAGNON, 10^{e} Colloque de Métallurgie, p.79, Saclay (1967).

{6} G. SAADA, Acta Met. 8, 200 (1960).

{7} F. KROUPA, Phil. Mag. 7, 783 (1962).

{8} G. SAADA et J. WASHBURN, J. Phys. Soc. Japan 18, Suppl.1, 43 (1963).

{9} J. FRIEDEL, Dislocations, p.221, Pergamon Press (1964).

{10} L.W. HOBBS, Proc. 25thAnniversary Meeting of EMAL. Inst. Physics, p.178 (1971).

{11} F. AGULLO-LOPEZ, Communication privée, à paraître dans Phil. Mag.

{12} R.L. FLEISCHER, Acta Met. 10, 895 (1962), et J. of Appl. Phys. 33, 3504 (1962).

{13} Y.H. CHU et R.L. MIEHER, Phys. Rev. Letters, 20, 1289 (1968).

{14} W. KANZIG et T.O. WOODRUFF, J. Phys. Chem. Solids, 9, 70 (1958).

{15} M. COHEN et autres, Phys. Rev. 108, 1096 (1957).

{16} P. BERGE, Thèse, Paris (1967).

{17} J. PETIAU, Thèse, Paris (1966).

{18} C. LAJ, Thèse, Orsay (1969).

{19} M. IKEYA, J. Phys. Soc. Japan 23, 455 (1967), et J. Phys. Soc. Japan 26, 291 (1969).

{20} N.F. MOTT et F.R.N. NABARRO, Rep. on Conf. on Strengh of Solids, The Physical Society, p.1, (1948).

{21} A.H. COTTRELL et B.A. BILBY, Proc. Phys. Soc. A62, 49 (1949).

{22} C. CRUSSARD, Métaux et Corrosion, 25, 203 (1950).

{23} J.D. ESHELBY, Phil. Trans. Roy. Soc. A244, 81 (1951).

{24} A.W. COHARDT, G. SHOECK et H. WIEDERSICH, Acta Met. 3, 533 (1955).

{25} R. CHANG et L.J. GRAHAM, Acta Cryst. 17, 795 (1964).

{26} L.J. GRAHAM et G. SINES, J. Appl. Physics 37, 4207 (1966).

{27} J.D. ESHELBY, Phil. Mag. 6, 953 (1961).

{28} J.J. GILMAN, Dislocation dynamics, p.3, Mc-Graw Hill (1968).

CHAPITRE VI

LES CRISTAUX DOPES

VI-1. LES CRISTAUX CONTENANT DES IONS Mg^{++}

Les impuretés de magnésium sont les plus fréquemment présentes dans la fluorure de lithium en raison de la difficulté rencontrée pour éliminer cet élément au cours de la fabrication des cristaux. Aussi, les études effectuées par divers auteurs[1-2] sur les propriétés mécaniques de monocristaux de LiF impurs ont été faites sur des échantillons contenant du magnésium. L'interprétation de ces mesures a été faite par la théorie de Fleisher, le défaut asymétrique étant le complexe $Mg^{++}|\overline{Li}|$.

Il convient de classer dans cette série les cristaux désignés par la lettre H, dont les propriétés plastiques ont été résumées sur les figures IV-1 et IV-2, et pour lesquels la seule source de durcissement est la présence d'une faible quantité d'ions Mg^{++}.

Nous avons effectué quelques essais sur trois séries de cristaux volontairement dopés au cours de leur fabrication par Madame ADAM à Saclay. Leur concentration en ions Mg^{++} a été mesurée par conductivité ionique et a été trouvée égale respectivement à 6.10^{-5} , 1.10^{-4} et 2.10^{-3}. Les résultats des mesures de la contrainte d'écoulement à diverses températures sont reportés sur la figure IV-1 ; nous y avons ajouté les résultats concernant des cristaux provenant de Harshaw dont la concentration en impuretés divalentes est de 4.10^{-6} (cette dernière série a un comportement mécanique identique à celui des cristaux H).

Il n'est pas possible de faire ici une analyse détaillée des courbes de la figure VI-1, car nous n'avons mesuré que la contrainte d'écoulement et cette analyse exige la connaissance du volume d'activation. Toutefois, nous pouvons faire deux remarques importantes à partir de ces mesures : d'une part, l'énergie d'interaction dislocation - $Mg^{++}|\overline{Li}|$ est plus faible que celle que nous avons mesurée pour l'interaction avec le complexe $Mg^{++}F^{o}$; ceci est visible sur la figure IV-1 où la température critique correspondant à la contrainte athermique est nettement plus faible que celle observée sur les cristaux irradiés. D'autre part,

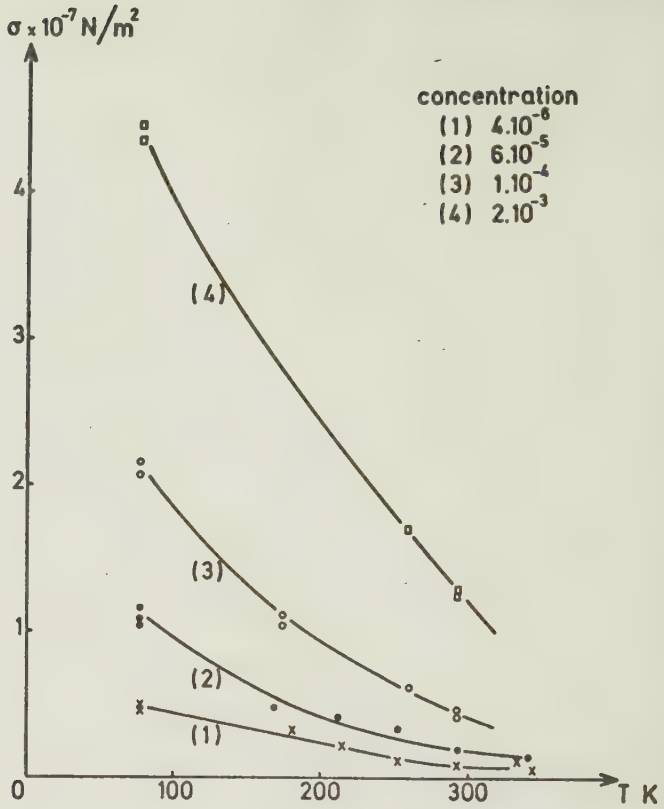


Fig. VI-1. Contrainte en fonction de la température: cristaux dopés Mg^{++}.

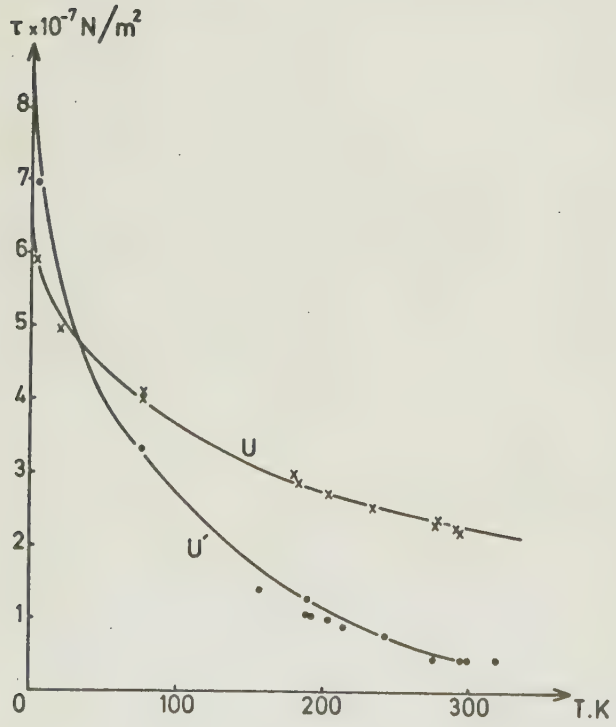


Fig. VI-2. Contrainte en fonction de la température: cristaux U et U'.

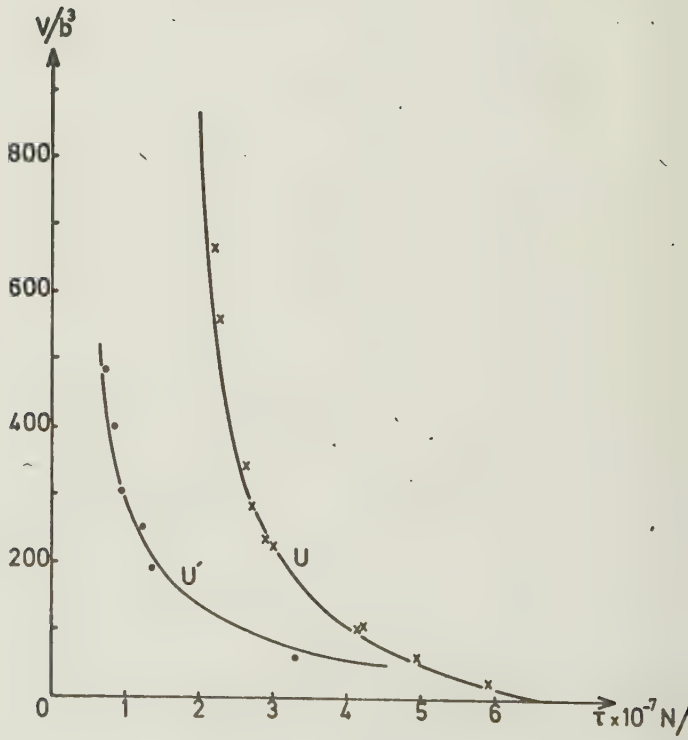


Fig. VI-3. Volume d'activation: cristaux U et U'.

la contrainte athermique reste faible malgré des concentrations en défauts très importantes et quoique ces échantillons aient tous été recuits et refroidis lentement dans le four : il n'apparaît donc pas de boucles d'interstitiels comparables à celles qui ont été décrites dans les cristaux irradiés. Cette dernière remarque est importante du fait que les cristaux contenant des ions OH^- ont un comportement très différent.

VI-2. LES CRISTAUX CONTENANT DES IONS OH^-

Nous avons effectué une étude plus poussée de ce type de cristaux en raison de leur comportement mécanique particulier. Comme nous l'avons dit au Chapitre I, ces échantillons présentent un durcissement élevé à température ambiante, quoique les mesures de conductivité ionique les fassent apparaître très purs : la concentration en impuretés divalentes positives est inférieure à 1.10^{-6}. La bande d'absorption optique à 2,83 µm correspond à la présence d'ions OH^- , mais il n'existe pas de méthode pour déterminer si ces cristaux contiennent d'autres impuretés négatives.

Ces échantillons ont été répartis en deux groupes :

- les cristaux U ont été recuits et refroidis lentement, à une vitesse de 5 degrés/heure.
- les cristaux U' ont été recuits puis trempés à l'air depuis 370°C.

Les résultats des essais mécaniques effectués sur ces deux groupes sont représentés sur les figures VI-2 et VI-3, et ces courbes ont été analysées selon les méthodes décrites pour les cristaux irradiés.

On trouve de nouveau, aussi bien pour les cristaux U que U' , que la loi IV-1 représente correctement le comportement de la contrainte et du volume d'activation, et, ceci, jusqu'à 4 Kelvin. Les valeurs des paramètres mesurés sont données dans le Tableau VII, page 69.

- TABLEAU VII -

échantillons	τ_μ (10^7 N/m^2)	τ_o^* (10^7 N/m^2)	V_{o/b^3}	ΔG_o eV	α
U	1,80	4,75	225	1,54	26
U'	0,40	8,5	100	1,27	34

Les cristaux trempés (U') ont un volume d'activation de faible valeur, indiquant que le nombre de défauts est grand ; en reprenant la relation établie au § V-3

$$\frac{\ell}{b} = 3b^3\, n^{-\frac{1}{2}}$$

nous trouvons à partir de la valeur de V_o

$$\ell = 100\ b$$

et $$n = 1{,}45\ 10^{24}/m^3$$

Ce nombre de défauts est 10 fois plus grand que celui qui a été donné au § III-1b), mais plusieurs effets permettent d'expliquer cette différence

- La bande d'absorption observée à 2,83 µm a été attribuée par Stoebe[3] à la vibration de l'ion moléculaire OH^- associé à une impureté divalente, sous forme d'un défaut complexe $Mg^{++} - OH^-$. L'apparition de cette bande d'absorption correspond à une diminution importante de la conductivité ionique, le complexe formé étant plus stable que $Mg^{++}|\underline{Li}|$. Les ions OH^- libres créent une seconde bande d'absorption à 2,68 µm mais plus large et diffuse et nous ne l'avons pas observée (Stoebe ne l'observe que pour des cristaux fortement dopés en ions OH^-). Il est donc possible que ces cristaux contiennent un nombre non négligeable d'ions OH^- libres pour lesquels nous ne possédons pas de méthode permettant de les dénombrer.

- d'autres ions négatifs, tels que O^{--}, peuvent également être présents ; dans ce cas également, il n'est pas possible de les déceler.

- la valeur donnée pour le nombre de défauts à partir de nos mesures mécaniques n'est pas précise, du fait que le coefficient α très élevé (égal à 34) indique que, comme dans le cas des cristaux I et H, il est vraisemblable que la longueur ℓ , séparant les défauts le long d'une ligne de dislocation, varie avec la contrainte.

En ce qui concerne les cristaux U, refroidis lentement, cette difficulté n'existe pas, le coefficient α étant égal à 26. De plus, nous constatons que la contrainte athermique est très élevée et comparable à celle que nous avons mesurée sur les cristaux irradiés à température ambiante. L'interprétation donnée au Chapitre V semble donc applicable dans ce cas également: au cours du recuit les ions moléculaires OH^-, restés libres dans le cristal, se regroupent en boucles interagissant avec les dislocations mobiles par un mécanisme de jonction et sont responsables de la contrainte athermique ; les autres ions OH^- restent liés aux impuretés divalentes Mg^{++} et sont responsables, d'une part de la raie d'absorption observée à 2,83 m et, d'autre part, de la partie thermique de la contrainte.

De la valeur V_o obtenue pour ces cristaux: U, nous déduisons que:

$$\ell = 225\ b$$

et que le nombre n'' des ions OH^- liés à des impuretés Mg^{++} est égal à :

$$n'' = 0{,}28.10^{24}/m^3$$

Ce nombre est égal à celui que nous avons obtenu pour n''_i dans le cas des cristaux irradiés. Le nombre n' des ions regroupés en boucles peut être évalué par:

$$n' = n - n''$$

$$\text{soit} \qquad n' = 1{,}17.10^{24}/m^3$$

En reprenant la relation V-5, avec $\beta = 0{,}83$, et la valeur de τ_μ donnée dans le Tableau VII, nous trouvons que le nombre de boucles N est :

$$N = 3{,}6.10^{21}/m^3$$

Cette dernière valeur est également très proche de celle estimée au Chapitre V pour les boucles d'interstitiels fluor ($N = 5.10^{21}/m^3$).

La taille des boucles et le nombre m de groupes OH contenus dans chaque boucle sont donc aussi du même ordre de grandeur.

On trouve ici :

$$d = 14{,}5 \quad b = 40 \text{ Å}$$

et $m = 325$

Il est difficile de donner un modèle de ces boucles, mais il semble plausible qu'elles soient formées de plaquettes de Li OH qui se dissolvent au cours d'un recuit, laissant les ions OH^- libres dans le cristal.

Les résultats concernant les cristaux U et U' montrent donc un aspect du regroupement d'impuretés qui ne semble pas avoir été observé dans des cristaux ioniques. En particulier, il n'existe pas d'observation en microscopie électronique d'amas d'impuretés comparables aux observations faites sur les défauts d'irradiation ; il semble intéressant de rechercher ces amas sur des échantillons plus fortement dopés.

BIBLIOGRAPHIE (*CHAPITRE VI*)

[1] W.G. JOHNSTON, J. Appl. Phys. 33, 2050 (1962).

[2] W. FRANK, Phys. Stat. Sol. 29, 391 et 767 (1968).

[3] T.G. STOEBE, J. Phys. Chem. Solids 28, 1375 (1967).

- *CONCLUSION GENERALE* -

Les principaux résultats qui se dégagent de cette étude concernent deux aspects différents de l'étude des propriétés plastiques de monocristaux impurs : l'analyse des essais mécaniques à basse température et les propriétés liées à certains défauts des halogénures alcalins.

Sur le premier plan nous avons montré expérimentalement que, dans certaines conditions, il n'est pas possible de négliger l'entropie d'activation dans l'analyse du glissement activé thermiquement ; nous avons précisé, sous des hypothèses moins restrictives que celles qui ont jusqu'alors été prises, la forme de cette variation d'entropie lorsqu'elle résulte de la variation des constantes élastiques avec la température. Nous avons alors proposé une méthode permettant de calculer l'énergie libre de Gibbs à partir des seules mesures de la contrainte d'écoulement et du volume d'activation, ces deux mesures étant les plus aisées à réaliser expérimentalement. Il en résulte que toute étude des mécanismes de déformation exige au moins la mesure de ces deux grandeurs dans une large gamme de température. Parmi les problèmes qui restent à résoudre, l'un des plus importants, parce qu'il concerne le cas fréquent des solutions très diluées, consiste en l'analyse des effets dûs à la variation avec la contrainte de la longueur des segments de dislocations libres.

Dans le cas particulier des défauts introduits dans le fluorure de lithium, nous avons constaté le rôle prépondérant joué par les impuretés positives divalentes : malgré leur faible concentration, ces impuretés sont apparues responsables de la partie thermique de la contrainte, aussi bien dans les cristaux dits '*purs*' que dans ceux contenant d'autres défauts ; leur importance provient de l'association de ces impuretés avec, soit une lacune, soit une autre impureté, le complexe ainsi formé créant une forte distorsion locale du réseau.

L'analyse des propriétés mécaniques nous a permis de préciser la nature des pièges susceptibles de fixer les interstitiels fluor créés par une radiation ionisante en même temps que les centres F et de confirmer ainsi une hypothèse importante de la théorie de la création des centres colorés : une partie des interstitiels se fixe sur les lacunes anioniques liées aux impuretés divalentes, les complexes ainsi formés étant, pour les dislocations, des obstacles localisés franchis par activation thermique; les autres interstitiels se regroupent sous forme de plaquettes de Fluor neutres équivalentes à des boucles de

dislocations, responsables de la contrainte athermique en réagissant avec les dislocations mobiles par un mécanisme de jonction.

Si les plaquettes ont pu récemment être observées par microscopie électronique dans le cas des fortes irradiations, le complexe formé par une impureté divalente associée à un atome de fluor neutre n'a pas fait l'objet d'études, mais il semble possible d'obtenir des renseignements sur ce défaut par résonance paramagnétique électronique.

Des cristaux contenant des ions OH^- présentent, après un traitement thermique, des caractéristiques mécaniques semblables à celles des cristaux irradiés : certaines de ces impuretés se fixent également sur les impuretés divalentes, les autres se regroupent en amas. Une étude mécanique détaillée apparaît dans ce cas comme un bon moyen d'investigation de l'état de regroupement des impuretés.

Toutefois, d'autres recherches théoriques et expérimentales sont encore nécessaires pour élaborer des modèles précis décrivant l'interaction des dislocations mobiles avec les défauts du réseau. Une meilleure connaissance de la variation de l'énergie libre de Gibbs avec la contrainte permettrait une analyse plus précise du nombre et de la nature des obstacles localisés.